

TrainMiC® Presentations Translated in Serbian

*Ewa Bulska, Ricardo Bettencourt da Silva,
Martina Hedrich, Bertil Magnusson, Nineta
Majcen, Snježana Marinčić, Ioannis
Papadakis, Marina Patriarca, Emilia
Vassileva, Philip Taylor*

Translated by:
Jelena Bebić, Dragan Nikolić

2014



European Commission

Joint Research Centre

Institute for Reference Materials and Measurements

Contact information

TrainMiC secretariat

Address: Joint Research Centre, Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgium

E-mail: jrc-irrm-trainmic@ec.europa.eu

Tel.: +32 14 571 608

Fax: +32 14 571 863

JRC Science Hub

<https://ec.europa.eu/jrc>

Legal Notice

This publication is a Technical Report by the Joint Research Centre, the European Commission's in-house science service.

It aims to provide evidence-based scientific support to the European policy-making process. The scientific output expressed does not imply a policy position of the European Commission. Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of this publication.

JRC89782

EUR 26584 SR

ISBN 978-92-79-38203-1 (PDF)

ISBN 978-92-79-38206-2 (print)

ISSN 1018-5593 (print)

ISSN 1831-9424 (online)

doi:10.2787/94110

Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014

© European Union, 2014

Reproduction is authorised provided the source is acknowledged.

Printed in Belgium

Abstract

TrainMiC® is a European programme for life-long learning about how to interpret the metrological requirements in chemistry. It is operational across many parts of Europe via national teams. These teams use shareware pedagogic tools which have been harmonized at European level by a joint effort of many experts across Europe working in an editorial board. The material has been translated into fourteen different languages. In this publication, TrainMiC® presentations translated in Serbian language by the Serbian TrainMiC® team are published.

Table of Contents

1. Introduction	4
1.1 What is TrainMiC®?	4
1.2 Training material.....	4
2. Short description of translated TrainMiC® presentations	5
2.1 TrainMiC®: Introduction to Metrology in Chemistry	5
2.2 TrainMiC®: Traceability of Measurement Results.....	5
2.3 TrainMiC®: Single laboratory validation of measurement procedures.....	6
2.4 TrainMiC®: Uncertainty of measurement: Principles and Approaches to evaluation	6
2.5 TrainMiC®: Statistics for analytical chemistry	6
2.6 TrainMiC®: Selection and use of reference materials	6
2.7 TrainMiC®: Interlaboratory comparisons.....	6
2.8 TrainMiC®: Internal quality control	7
2.9 TrainMiC®: Sampling as a part of measurement procedure	7
3. TrainMiC® Presentations in Serbian	8
3.1 Introduction to metrology in chemistry in Serbian	8
3.2 Traceability of measurement results in Serbian	27
3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Serbian.....	42
3.4 Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation in Serbian.....	62
3.5 Statistics for analytical chemistry in Serbian.....	108
3.6 Selection and use of reference materials in Serbian	161
3.7 Interlaboratory comparisons in Serbian.....	182
3.8 Internal quality control in Serbian	200
3.9 Sampling as a part of measurement procedure in Serbian	218

1. Introduction

1.1 What is TrainMiC®?

TrainMiC® is a life-long learning programme providing European-wide, harmonised training in metrology in chemistry. It aims to improve the quality of analytical results by training laboratory practitioners in reference, designated and control laboratories and within the inspection authorities on how to interpret the metrological requirements of the ISO/IEC-17025 for chemical and bio-analytical measurements in different sectors (environment, food, consumer protection, etc.).

The programme operates via a network of about 90 authorised trainers who have signed a licence agreement with the commission. The JRC-IRMM manages the programme, provides training of new trainers and organises customised training events in support of EU policies focusing on needs linked to the single market and external trade (European Neighbourhood Policy), security and consumer protection. About 500 practitioners are trained every year.

To-date, the TrainMiC® programme has reached more than 8400 practitioners in 35 countries. Training material has been translated into 14 languages and national TrainMiC® teams are operational in 26 countries. The programme has become a sustainable platform for technical and scientific harmonisation opening the way to collaboration across Europe and beyond.

1.2 Training material

TrainMiC® training material consists of nine modules, a growing library of practical examples and mini-case studies. The licensed trainers can access a restricted information platform to download training material. The trainers use presentations to provide theoretical training covering the topics related to metrology in chemistry and the requirements of the related standards and guidelines (e.g. ISO/IEC-17025, ISO Guides 34 and 35 and ISO-17043).

The presentations are prepared, updated and approved by the TrainMiC® editorial board. All presentations have speaker's notes, to assist the authorised TrainMiC® trainers to give a harmonised interpretation of the material.

TrainMiC® examples complement the presentations and provide practical exercises for different areas of application e.g., environmental analysis, clinical analysis, and food safety and quality. They are organised according to a standardised template and consist of three parts i.e. traceability, validation and uncertainty estimation. These examples are developed by authorised trainers and are accepted by the editorial board and published after a peer-review procedure.

The production of training material is a collaborative effort of many individuals, and therefore the copyright is established at the European level and is with the European Union. The material can be used by others in a non-profit manner, after prior consent by the TrainMiC® management board.

The modules in presentation format are:

- Introduction to metrology in chemistry
- Traceability of measurement results
- Single laboratory validation of measurement procedures
- Uncertainty of measurement: Principles and approaches to evaluation
- Statistics for analytical chemistry
- Selection and use of reference materials
- Interlaboratory comparisons
- Internal quality control
- Sampling as a part of measurement procedure

One module is available in e-learning format:

- Single laboratory validation of measurement procedures (e-learning module and mini-game)

Books of examples and with training modules have also been published:

- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 1*
 - EX 06 Analysis of Gold Alloys by Flame Atomic Absorption Spectrometry by Veselin Kmetov, and Emilia Vassileva
 - EX 10 Determination of Calcium in Serum by Spectrophotometry by Steluta Duta and Philip Taylor
 - EX 08 Determination of Radium in Water by α -Spectrometry by Ljudmila Benedik, Urška Repinc and Monika Inkret
 - EX 04 Determination of Polar Pesticides by Liquid Chromatography-Mass Spectrometry by Allan Kunnapas, Koit Herodes and Ivo Leito
 - EX 07 Determination of Ammonium in Water by Flow Analysis (CFA) and Spectrometric Detection by Bertil Magnusson
- *Practical Examples on Traceability, Measurement Uncertainty and Validation in Chemistry: Vol. 2*
 - EX 22 Simultaneous Determination of Retinol and α -Tocopherol in Human Serum by HPLC with UV and Fluorimetric Detection by Antonella Semeraro, Ilaria Altieri, Elena Amico di Meane, Sabrina Barbizzi, Maria Belli, Antonio Menditto, Marina Patriarca, Giancarlo Pistone and Michela Segà;
 - EX 17 Determination of Cyclamate Concentration in Soft Drinks by a High Performance Liquid Chromatographic Method by Gordana Horvat and Snježana Marinčić;
 - EX 25 Determination of Arsenic in Ground Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry (Hydride Technique) by Nada L. Lazić and Jelena Bebić;
 - EX 16 Determination of Sodium Chloride in Milk Products by Volhard's Method by Tidža Muhić-Šarac, Munir Mehović and Mustafa Memić;
 - EX 09 Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Waste Water by Brigita Tepuš and Marjana Simonič.
- *Analytical Measurement: Measurement Uncertainty and Statistics* edited by Nineta Majcen and Vaidotas Gegevičius

2. Short description of translated TrainMiC[®] presentations

2.1 TrainMiC[®]: Introduction to metrology in chemistry

The quality of chemical measurements is an important issue in today's world influencing quality of life, border-cross trade and commerce. On an international scale, the world of chemical measurements is undergoing major changes. Over a decade initiatives have been taken at an international level and across the measurement sectors to ensure that the measurement science issues are applied in a systematic way. This is done to improve the quality of chemical measurement results and thus make them acceptable everywhere. Only in relatively recent years have the principles of measurement science (metrology) in chemistry received the attention they should. This does not replace the need for many aspects of quality assurance, but compliments this, i.e. bringing a solid foundation to build on. In the past, emphasis has been nearly exclusively on quality management systems and accreditation. Today, the spotlight is finally back on the basics in measurement science.

TrainMiC[®] applies the principles of the International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology, VIM (ISO, 1993, ISBN 92-67-01075-1) and the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, GUM (ISO, 1993, ISBN 92-67-10188-9).

2.2 TrainMiC[®]: Traceability of measurement results

In this presentation, various issues concerning traceability of chemical measurement results are addressed. According to VIM, "traceability" means "properties of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties". Therefore, every link in the traceability chain should consist of comparisons that are essentially measurements in accordance with the above-proposed meanings, which include the validation of the measurement procedure and the use of reference materials. Not all-chemical

measurements are, or should be, traceable to the mole. Other stated references are accepted as well.

2.3 TrainMiC[®]: Single laboratory validation of measurement procedures

Validation of a measurement procedure can be regarded as one of the most important parts of everyday laboratory work. In choosing the most promising candidate method, one should consider the expertise in the laboratory, whether it is used routinely and whether the chosen method is fit for the intended purpose. Validation of the measurement procedure increases confidence for users of the measurement procedure and measurement results, and provides information on procedure performance characteristics. According to ISO/IEC 17025 the confirmation of validated procedures is required.

2.4 TrainMiC[®]: Uncertainty of measurement: principles and approaches to evaluation

Measurement uncertainty is an important ISO/IEC 17025 requirement. Two TrainMiC presentations are dedicated to the uncertainty of measurement results. The first one (Principles) focusses on the general understanding of the uncertainty concept, highlighting that the aim of uncertainty evaluation is to be able to make reliable decisions. The second presentation (Approaches to evaluation) explains and demystifies the approach of the ISO-GUM (Guide to expression of uncertainty in measurement) to estimate and report the uncertainty of a measurement result obtained following a specific measurement procedure. A clear description of all steps needed for uncertainty evaluation is presented with the respective examples. The modelling approach for estimation of measurement uncertainty is compared with single laboratory validation and interlaboratory validation approaches. This presentation gives guidance on selection of approach for different purposes and draws attention to critical issues when applying various approaches.

2.5 TrainMiC[®]: Statistics for analytical chemistry

In this presentation, statistical concepts which provide the necessary foundations for more specialised expertise in any area of chemical analysis are briefly discussed. The selected topics (regression and correlation, linear regression, calibration, residuals and residual analysis) illustrate the basic assumptions of most analytical methods and are necessary components of our general understanding of "quantitative analysis". Further information mostly on the functional aspects on the concepts widely used for validation of analytical methods as α and β errors, limit of detection, control charts are presented. The simplest form of the analysis of variance (ANOVA) - one way ANOVA is also given. The aim of this presentation is to make the users familiar with the basics of applied statistics, help them to design and conduct their experiments properly and extract as much information from the results as they legitimately can.

2.6 TrainMiC[®]: Selection and use of reference materials

In this presentation, definition, types of certified reference materials (CRMs), their production and use are discussed and critically evaluated, again with a number of examples. The properties of different CRMs, pure substance for calibration, pure substance for matrix matching as well as matrix CRMs are discussed. Several comments on the production procedure and requirement are given as the user of CRMs should be aware of the fact that making CRMs is not a trivial task, but needs skills and a proper installation for production. The user should also know how to look for the most appropriate CRMs and need to be aware that producers should provide respective information on traceability, which should be stated and demonstrated. It is concluded that a high quality CRM should have a stated traceability of the certified value, state an ISO-GUM uncertainty of the certified value, both should be demonstrated, and preferably be produced according to a method described under ISO Guide 35.

2.7 TrainMiC[®]: Interlaboratory comparisons

The aim of this presentation is to focus on the different kinds of interlaboratory comparisons (ILCs) and/or proficiency tests (PTs). The goal is to demonstrate that participating in ILCs or PTs enables

a laboratory to demonstrate its ability to make a specific measurement and should lead to improved quality of results. The results from ILCs or PTs are of crucial interest for laboratories as these provide clear information of its ability to provide reliable results to its customers. It would be pointed out that the participation is either voluntary or forced by external requirements (e.g. legal, accreditation, control bodies). Most ILCs and PT schemes involve comparison of participants' results with an assigned value, which has been delivered by a reference laboratory, a sub-group of participants, consensus from the overall population of test results or by some other means. Corrective actions after participation to ILCs are also briefly discussed.

2.8 TrainMiC®: Internal quality control

This presentation is about one important part of measurement quality – internal quality control. Internal quality control at the chemical analytical laboratory, involves a continuous, critical evaluation of the laboratory's own analytical methods and working routines. The control encompasses the analytical process, starting with the sample entering the laboratory and ending with the analytical report. The most important tool in the quality control is the use of control charts. The presentation is mainly based on a guideline from the Nordic countries – Nordtest technical report TR 569 Internal Quality Control- Handbook for Chemical Laboratories.

2.9 TrainMiC®: Sampling as a part of measurement procedure

Sampling is generally the first and very crucial step of every analytical procedure. In the sampling presentation sampling is discussed as a part of the measurement procedure. Definition, procedures and sampling experimental design are presented in the first part. Different types of samples, priority fields of interest and sampling protocol with some sampling strategies are discussed later. Some examples in soil, solids, gas and liquids sampling are presented and commented finally.

3. TrainMiC® Presentations in Serbian

3.1 Introduction to metrology in chemistry in Serbian



Uvod u Metrologiju u hemiji

*Stvaranje
postojeane infrastrukture
za hemijska merenja*

© European Communities, 2003- 2007



Ovaj kurs je za ljude koji...

- **Vrše merenja** koja
 - Prelaze granice između laboratorija
(*npr. zajedničke baze podataka rezultata*)
 - Prelaze nacionalne granice
(*npr. trgovina*)
 - Će se koristiti u zakonodavnom smislu
(*npr. kontrolne laboratorije, izvršni organi*)
- **Prodaju** (*ili se smatra da prodaju*) merne usluge
- **Obučavaju** za nešto od navedenog
- Su uključeni u **tehnička ocenjivanja**

- Šta je metrologija u hemiji ?
- Zašto je potrebna?
- Koje su razlike u odnosu na metrologiju u fizici ?
- Pokazati zašto je važna
 - Kako može biti primenjena
 - Definirati zajednički jezik
 - Definirati zajedničke postupke
- Kako može poboljšati kvalitet rezultata merenja

Novi globalni pristup CIPM-MRA:
usmerenje na metrologiju i na integraciju

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 3

Šta je metrologija?

Metrologija = Nauka o merenjima

Odnosi se na **razumevanje** postupka merenja

(ne na merenje sa najmanjom mogućom nesigurnošću)

Moderna društva koriste merenja

- u tehnologiji
- u trgovini
- kada prave propise
(oko 40% direktiva EU uključuju merenja)

Metrologija je bitna
i Evropska komisija je podržava!

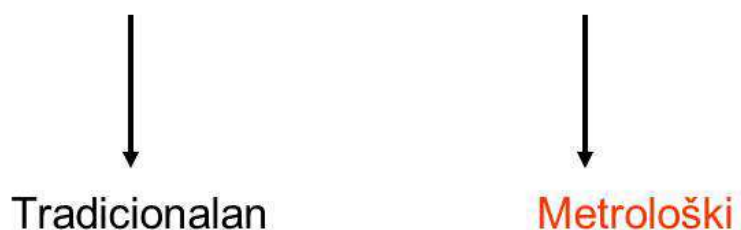
28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 5

Metrološki pristup

Pristup u analitičkoj hemiji



Neki principi :

- su ostali isti ...
- su poboljšani !
- su promenjeni !

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

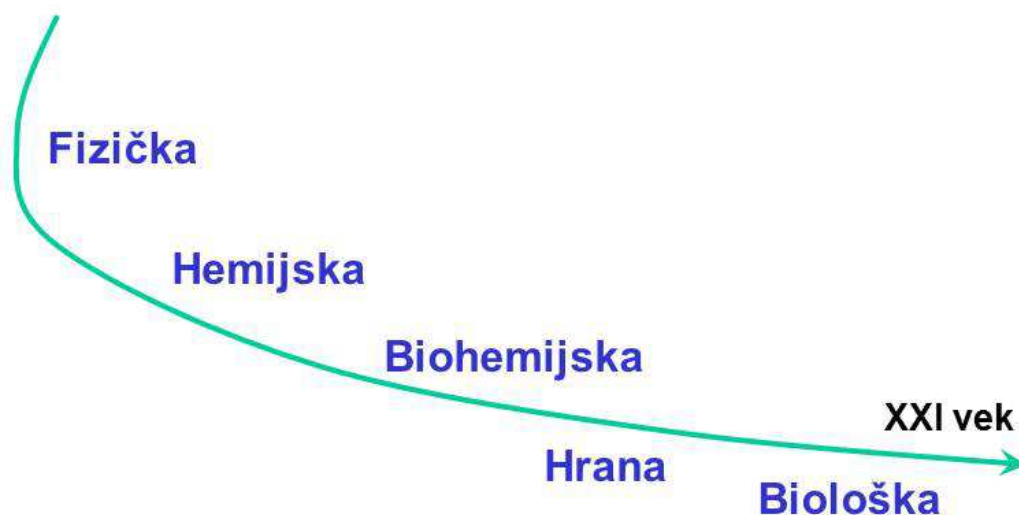
Slide 6

- ☹ Moj rezultat je tačan, ali ne moram da pokažem zašto
- ☹ Nije neophodno navoditi i demonstrirati sledivost
- ☹ Nije moguće napisati jednačinu modela
- ☹ Nije moguće koristiti zajednički pristup za procenu nesigurnosti
- ☹ Što je manji broj iza “ ± ” to je moja laboratorija bolja
- ☹ Već dugo to radim i razumem se u posao

- **Ograničene informacije:** 'Istina' samo postoji teoretski, pošto samo može biti aproksimirana
- **Realnost** : samo uradite šta možete, to nikada neće biti savršeno
- **Transparentnost:** dokumentovano na otvoren način, ne izostavljajući ništa
- **Kritičko** preispitivanje: nikada nema problema, ukoliko ne gledate kritički
- **Standardizovani/jedinstveni** jezik i postupci po disciplinama i sektorima

Težiti ka stalnom poboljšanju

Šta pokušavate da merite?
Šta je vaša **merena veličina**?



28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 9

Laboratorija obezbeđuje rezultat korisniku/stranki

Rezultat = vrednost ± nesigurnost **Lako?**

- Nesigurnost → izražava stvarnu pouzdanost rezultata
- ISO-GUM → Uobičajeni način procene nesigurnosti
- Rečnik u metrologiji, VIM → Jedinstvena terminologija

Tradicionalno

- Sledivost merenja do nekog lokalnog etalona je dovoljna
- Svaki sektor odlučuje kako će da izražava pouzdanost
- Ponavljanje merenja daje **sve** potrebne informacije

Novo

- ✓ Navesti, uspostaviti i demonstrirati sledivost
- ✓ GUM nesigurnost
➔ standardizovan pristup širom sektora
- ✓ Ponavljanje merenja daje samo **deo** potrebnih informacija

1. Je povezana sa osnovama analitičke hemije
2. Je potrebna da bi se dobili rezultati merenja dobrog kvaliteta
3. Je odgovornost svake laboratorije koja vrši merenje

Muf : Često se oslanja na direktna merenja
→ u velikoj meri “**nezavisna od uzorka**”
(dužina, masa, temperatura, ...)

Muh : različiti faktori utiču na kvalitet rezultata
→ veoma “**zavisna od uzorka**”

Razlika

Koncentracija Cd u..

- ✓ morskoj vodi
- ✓ zemljištima
- ✓ krvi
- ✓ hrani za decu

Muf : Merenje = poređenje veličine (npr. temperatura),
⇒ u odnosu na jedinicu (npr. K)

Glavni uticaj: etaloniranje (opreme)

sličnost

Muh : Hemijsko merenje =
poređenje veličine analizirane supstance (npr. [DDT] u mleku),
⇒ u odnosu na jedinicu (npr. mol/kg; mg/kg)

Glavni uticaj:

uzimanje uzoraka, DDT ekstrakcija, kalibracioni rastvori, digestija matriksa, i... etaloniranje (opreme)

'Merenje' : određivanje vrednosti veličine

'Merena veličina' : ono što pokušavate da merite

'Analizirana supstanca' : jedinjenje, vrsta koju merite

'Model' : jednačina koju koristite da izračunate vaš konačan rezultat (*uvek koristite neku!*).

Ovaj model je *približan* opis stvarnosti

Kompletne definicije ovih termina mogu se naći u VIM 1993

Veličina	Analizirana supstanca	Merena veličina	Jedinica	Navedene reference
maseni udeo w	DDT	w(DDT)u zemljištu	ng/kg	SI
koncentracija c	Pb	C(Pb) u otpadnim vodama	ng/L	SI
broj	E. Coli	Broj E. Coli po jedinici površine	m ⁻²	SI
aktivnost	amilaza	A(amilaze)	Katal	SI
pH	H ⁺ joni	a(H ₃ O ⁺) u otpadnim vodama	jedinica pH	Skala pH
Tvrdoća vode	CaCO ₃	Koncentracija CaCO ₃	stepen	Skala tvrdoće vode
Oktanski broj		Oktanski broj	Oktanski broj	Skala oktanskog broja

- ✓ Pripremu uzorka u laboratoriji
(pod-uzorkovanje, digestiju, prethodno koncentrisanje, separaciju, razređivanje, ...)
- ✓ Etaloniranje
- ✓ (Instrumentalna) merenja
- ✓ Obradu podataka
- ✓ Procenu kritičnih podataka
- ✓ Saopštavanje rezultata: vrednost \pm nesigurnost

Dobro vodite računa o skladištenju uzorka i rukovanju sa njim !

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 17

- 💣 Tvrdnja nije demonstrirani dokaz !
- 💣 Nemojte samo gledati *sisteme i procese* (npr. sistem menadžmenta kvalitetom, pisane standarde), već i **REZULTATE**

- ...ako imate sistem menadžmenta kvalitetom u vašoj laboratoriji, *automatski* dobijate kvalitetnije rezultate ...
- ako koristite pisane standarde, *automatski* dobijate kvalitetnije rezultate ...
- ako koristite ORM, *automatski* dobijate kvalitetnije rezultate ...

... neki pojednostavljeni pojmovi
na putu ka kvalitetnijim hemijskim merenjima !

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 19

Koncentracija olova u vinu (IMEP-16)



EC Directive 2001/22
EC Regulation 2676/90
EC Regulation 466/2001

⇒ vrednost praga od 0,2 mg Pb /kg

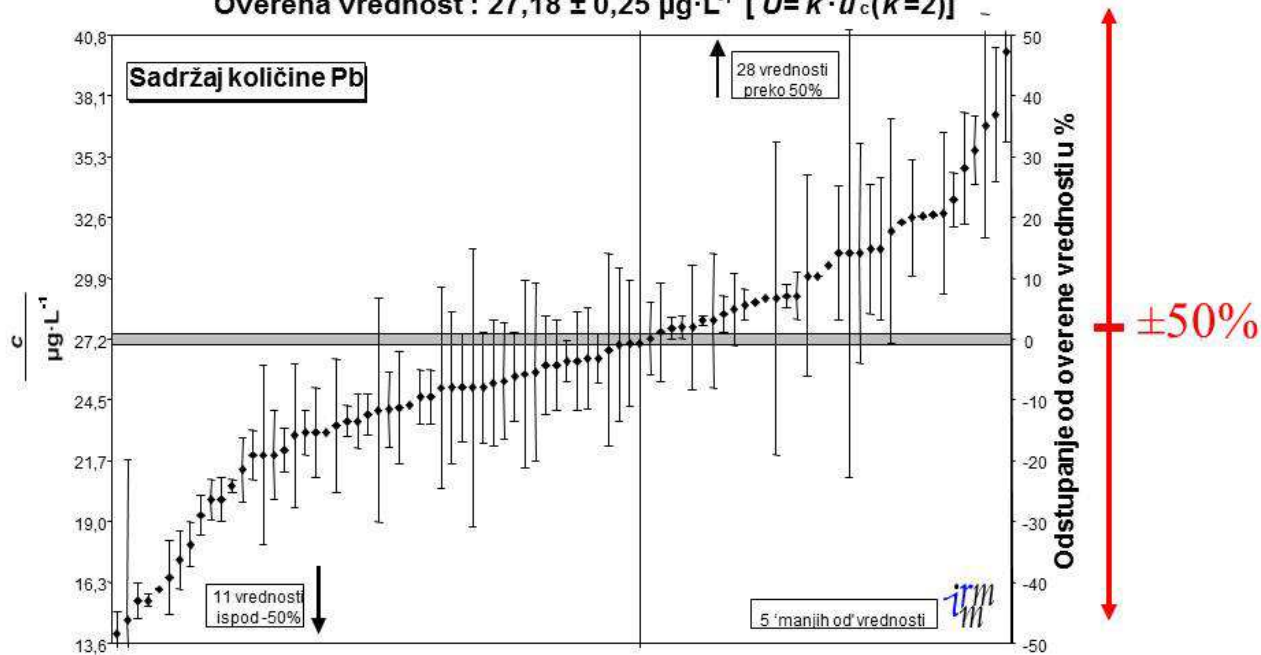
28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 20

IMEP- 16: Pb u vinu

Overena vrednost : $27,18 \pm 0,25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ [$U = k \cdot u_c (k=2)$]



Rezultati od svih učesnika

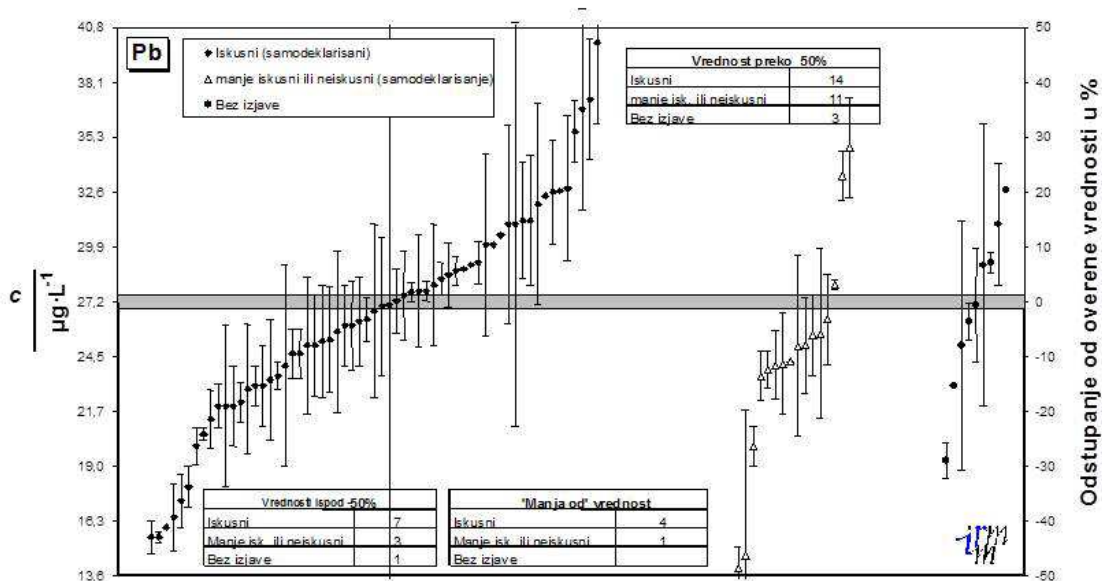
28 November 2008

© European Communities, 2003- 2007

MiC-2.1

Slide 21

Iskusni – neiskusni



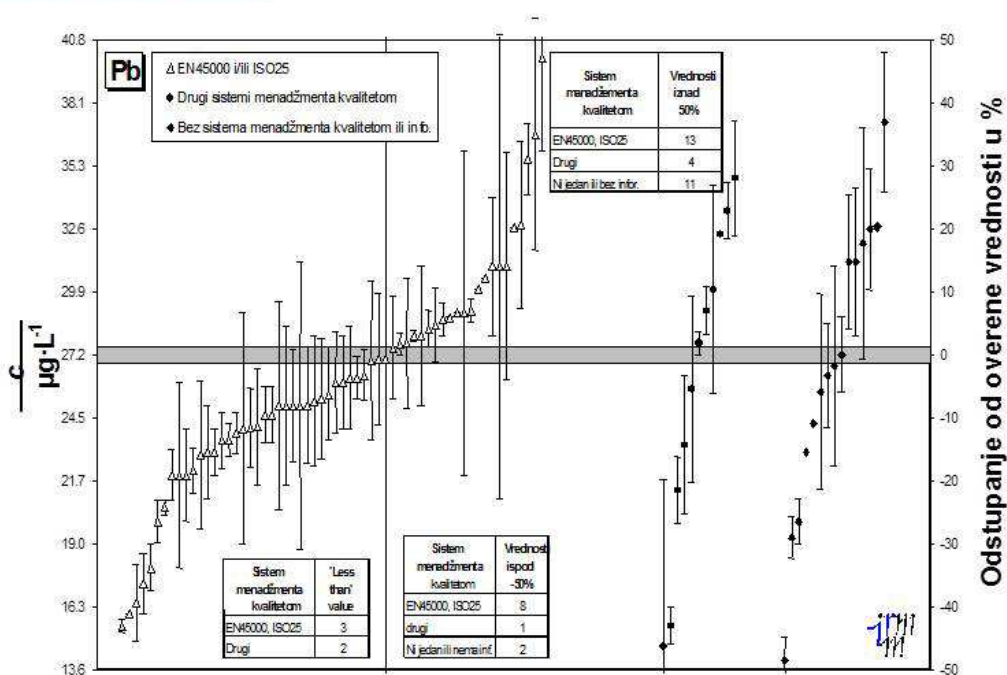
Nema razlike

28 November 2008

© European Communities, 2003- 2007

MiC-2.1

Slide 22

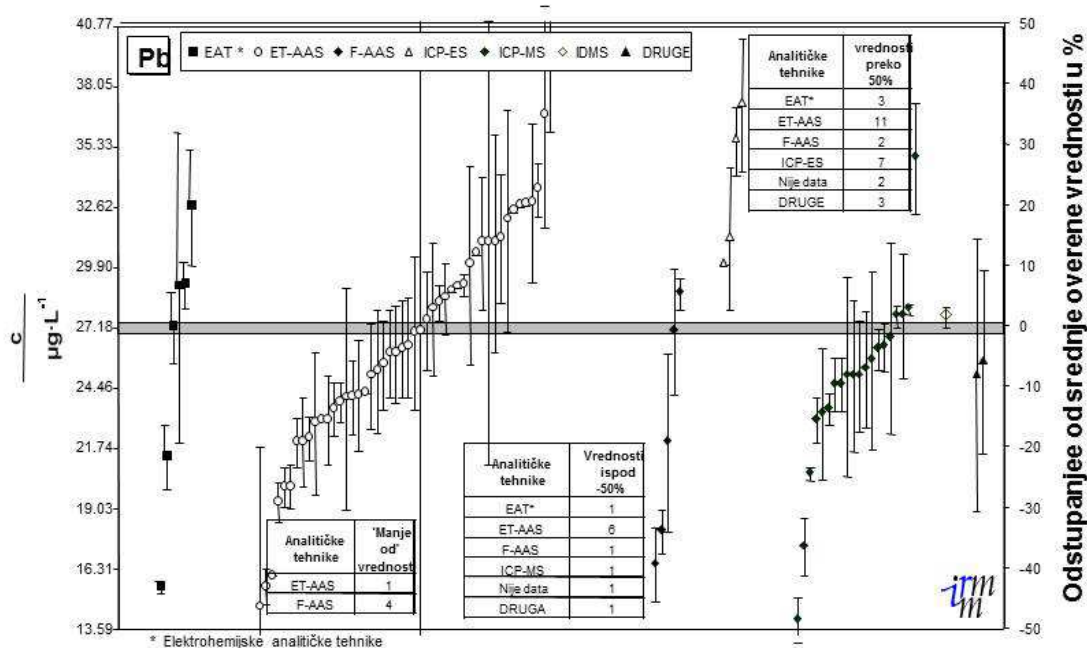


Nema razlike

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 23

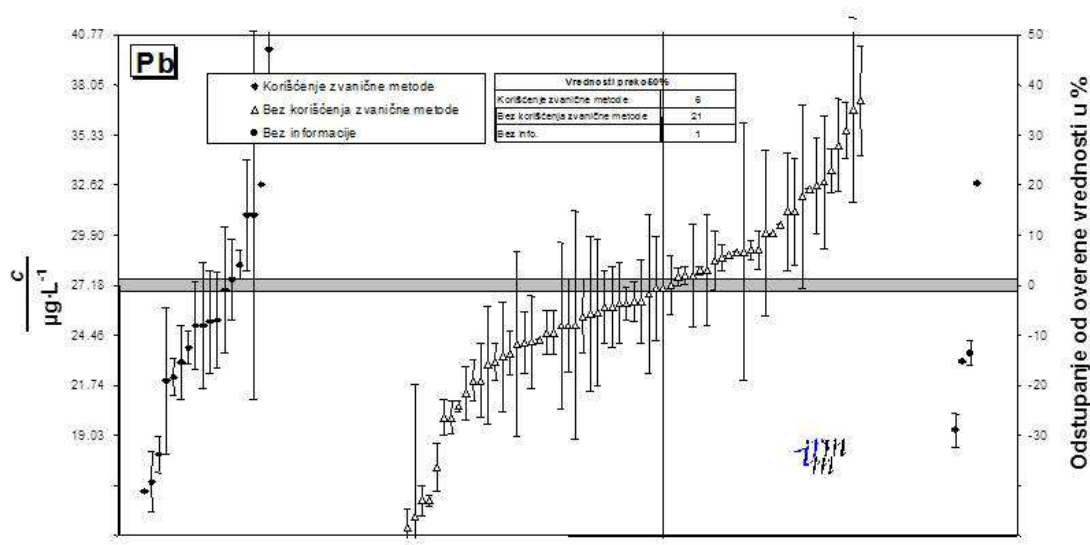


Nema razlike

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 24



Nema razlike

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 25

- Postoje neke osnovne stvari koje su primenljive na svako merenje (takođe i hemijsko)
- Ovo ima posledice na način na koji naučnici koji mere 'sebe organizuju' (po mogućstvu NE na nivou po sektorima)
- Laboratorija takođe treba da 'nastupi' kao organizacija
- Ništa nije bolje od eksperimentalnog dokaza za potkrepljivanje tvrdnje

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 26

Zahtevi koji se odnose na menadžment

- Obuka osoblja/stručnost
- Upravljanje dokumentacijom
- Upravljanje zapisima
- Prijem instrumenata za ispitivanje
- Odgovornosti

Tehnički zahtevi

- Validirane procedure
- Korišćeni ORM
- Budžet nesigurnosti
- Etaloniranje instrumenata
- Sledivost rezultata
- Međulaboratorijska poređenja

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 27

Metrološko 'kulinarstvo'

- ✓ Odabrati pravi merni sistem uzeti validiranu proceduru i demonstrirati/potvrditi je
- ✓ Pravilno opisati merni sistem (jednačina merenja)
- ✓ Navesti referencu do koje su rezultati sledivi, i demonstrirati na koji način
- ✓ Proceniti nesigurnost rezultata
- ✓ Odabrati pogodne ORM-e i pravilno ih koristiti

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

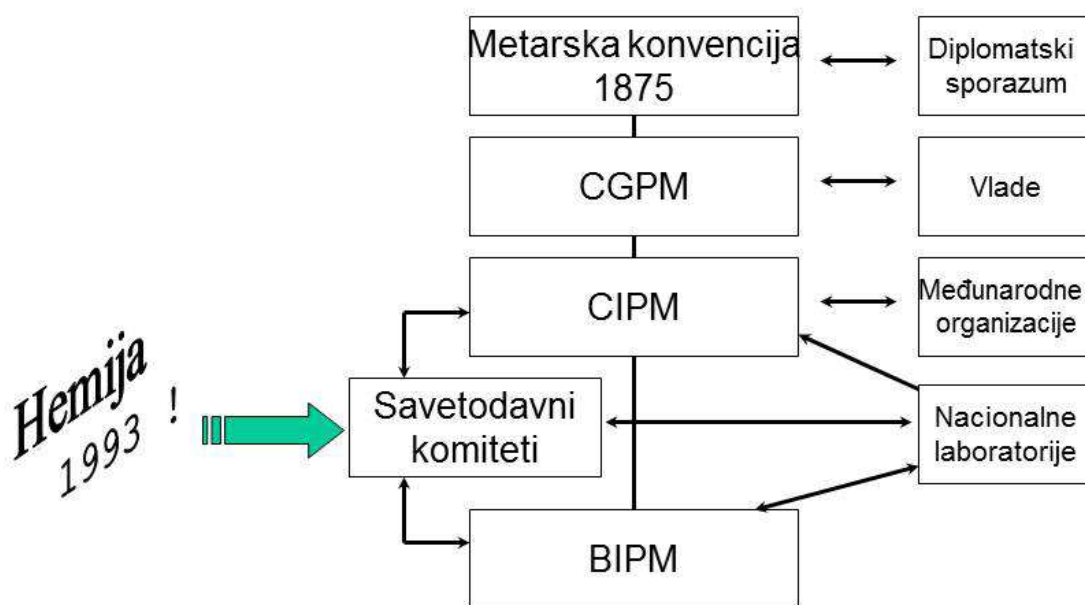
MiC-2.1

Slide 28

- Svetska inicijativa metroloških organizacija
- U okviru sistema Metarske konvencije
- Globalni pristup : uspostaviti opšti sistem (umesto sistema po sektorima !)

Metrologija : ponovo stavljanje akcenta na osnove/veštine merenja !

Organizovanje merenja na međunarodnom nivou



Industrijske zemlje su postavile :

*'jednom izmereno,
sua merenja
svuda prihvaćena'*

[potpisano u CIPM, Pariz (oktobar 1999.)]

Lako reći, teško ostvariti

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 31



Preuzeto sa
www.bipm.fr

**Međusobno priznavanje
nacionalnih etalona
i uverenja o etaloniranju i merenju
koja izdaju nacionalni metrološki instituti**

Pariz, 14. oktobra 1999.

Međunarodni komitet za tegove i mere

Međunarodni
biro
za tegove
i mere

Međuvladina
organizacija
Metarske
konvencije

28 November 2008
© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 32

Aranžman o međusobnom priznavanju (MRA)
JRCB i BIPM baza podataka ključnih poređenja

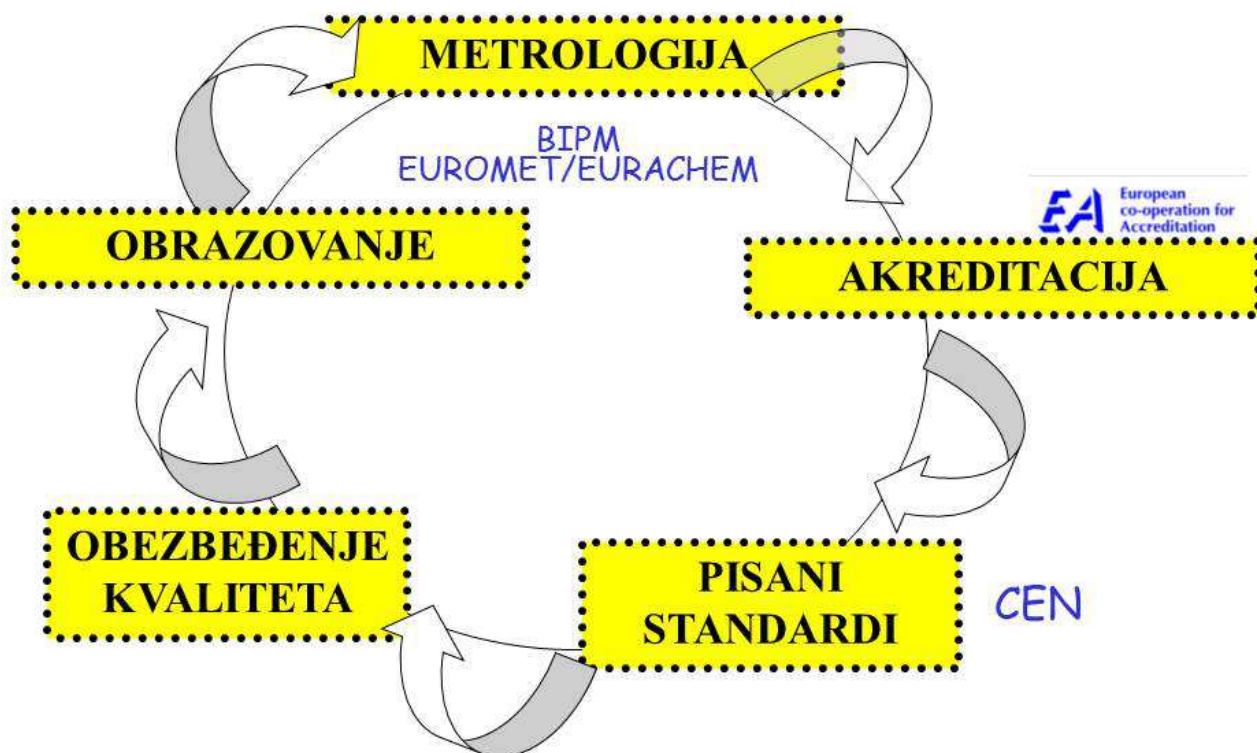
Na sastanku održanom u Parizu 14. oktobra 1999, direktori nacionalnih metroloških instituta (NMIs) 33 zemlje članice Metarske konvencije i predstavnici dve međunarodne organizacije potpisali su **Aranžman o međusobnom priznavanju (MRA) nacionalnih etalona i uverenja o etaloniranju i merenju koja izdaju nacionalni metrološki instituti.**

Aranžman o međusobnom priznavanju predstavlja odgovor na rastuće potrebe za otvorenim, transparentnim i sveobuhvatnim sistemom koji korisnicima pruža pouzdane kvantitativne informacije o uporedivosti nacionalnih metroloških usluga i obezbeđuje tehničku osnovu za šire sporazume koji se zaključuju u međunarodnoj trgovini, privrednoj razmeni i zakonskim aktivnostima.

Do danas (2007.) CIPM MRA su potpisali predstavnici 67 instituta – iz 45 država članica, 20 dopisnih članova CGPM, i 2 međunarodne organizacije – i obuhvata još 115 instituta imenovanih od strane potpisnika.

Metrološke organizacije

- Vaš nacionalni metrološki institut
(i njihovi partneri u hemijskim merenjima)
- Regionalne metrološke organizacije
(EUROMET, SIM, APMP ...)
- ☒ Obezbeđuju 'spremne' proizvode za širenje sledivosti
(npr. vrednost koju nosi ORM ili referentno merenje)
- ☒ Formira organizovanu mrežu (npr. www.euromet.org)
(koja može da se kontaktira za informacije)
- ☒ Transparentnost: moraju da dokumentuju i dokažu
mernu mogućnost



28 November 2008

© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 35

1) Pitanja ?

2) Procena modula

28 November 2008

© European Communities, 2003-2007

MiC-2.1

Slide 36

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

3.2 Traceability of measurement results in Serbian

Sledivost rezultata merenja

© European Communities, 2003-2010

Cilj

- Kome je sledivost namenjena?
- Šta može da se nauči?
- Zašto (u kojim slučajevima) je potrebna?

- Šta je sledivost?
- Zašto je potrebna?
- Kako uspostaviti sledivost?
- Kako demonstrirati sledivost?

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 3

Validacija *(metoda odgovarajuća predviđenoj nameni)*



**Kvalitet
rezultata
merjenja**

Sledivost
*(moj rezultat je uporediv sa
Zajedničkom referencom)*

Budžet nesigurnosti
(koliko dobro poznajem rezultat)

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 4

Ne odnosi se na:

- ☒ ... sledivost uzorka u laboratoriji
- ☒ ... sledivost dokumenata u sistemu dokumentacije

Odnosi se na:

Sledivost ...

- ... rezultata merenja, npr. masena koncentracija Pb (mg L^{-1}) u vodi za piće
- ... referentne vrednosti, npr. referentna vrednost referentnog materijala

NE primenjuje se na:

- ☒ ... metodu, već na *rezultat* dobijen tom metodom

10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 5

Odnosi se na:

Sledivost do ...

- ... naznačenih referenci
npr. overena vrednost referentnog materijala
npr. definicija/realizacija jedinice SI

NE primenjuje se na:

- ☒ ... ustanovu već na *rezultat* ili *vrednost* koju obezbeđuje ustanova
- ☒ ... kalibrator (npr. biohemijski pribor spreman za korišćenje), već na referentnu vrednost kalibratora

10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 6

Metrološka sledivost

je osobina rezultata merenja pomoću
koje rezultat može da se dovede u vezu
sa referencom kroz dokumentovan
neprekidan lanac etaloniranja koja sva
doprinosu merenoj nesigurnosti.

①

②

③

④

[VIM3, 2.41]

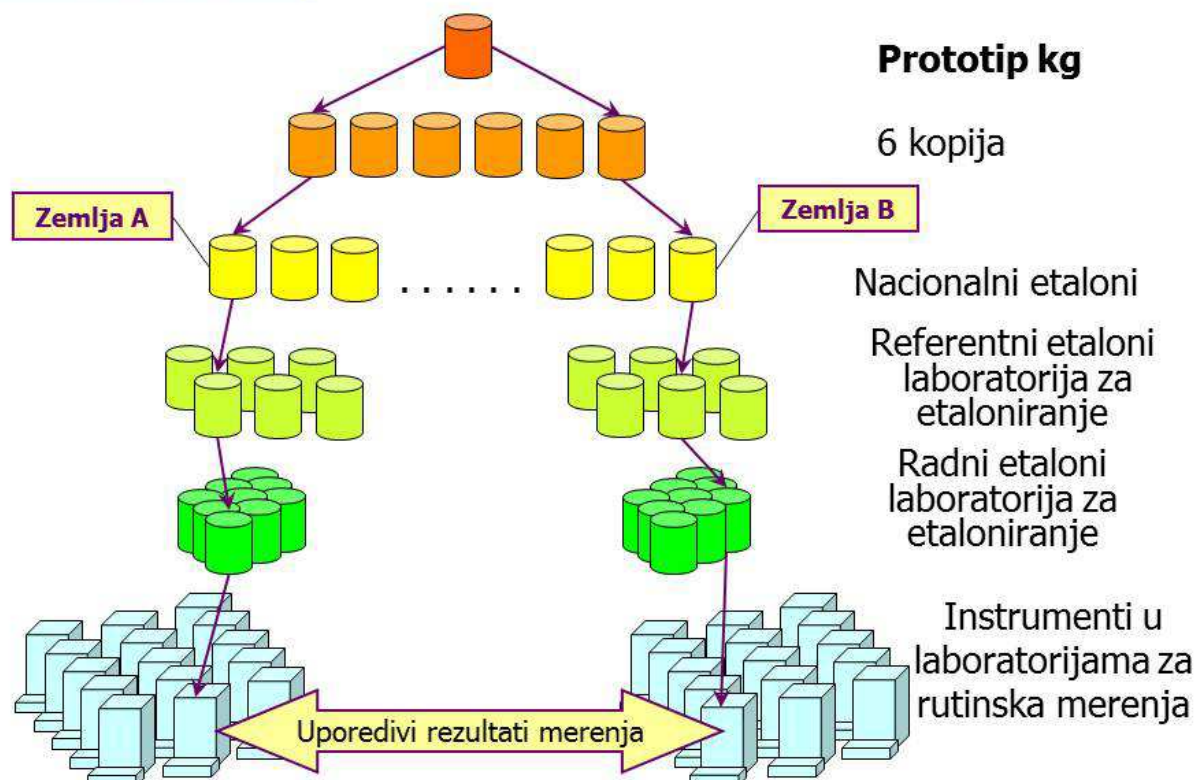
10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 7

Sledivost merenja mase



10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 8

Sledivost ka istoj
referenci
je od posebnog značaja za
uporedivost rezultata

Uporedivost: Da bismo mogli da poredimo rezultate merenja različitih laboratorija oni moraju biti pouzdani (dostojni poverenja) i sledivi (povezani) sa zajedničkom referencom. Ovo je od **posebnog** značaja kada zakonske ili ekonomske odluke (npr. prekoračenje granične vrednosti, udeo zlata na osnovu koga se formira cena) moraju biti bazirane na njima.

10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

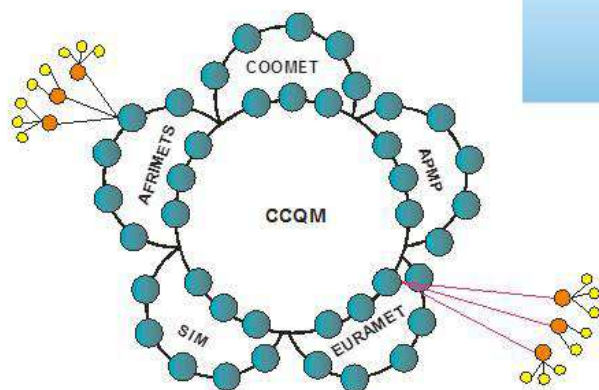
Sledivost-4

Slide 9

Sledivost na međunarodnom nivou



[Metrologija - ukratko, 2008]

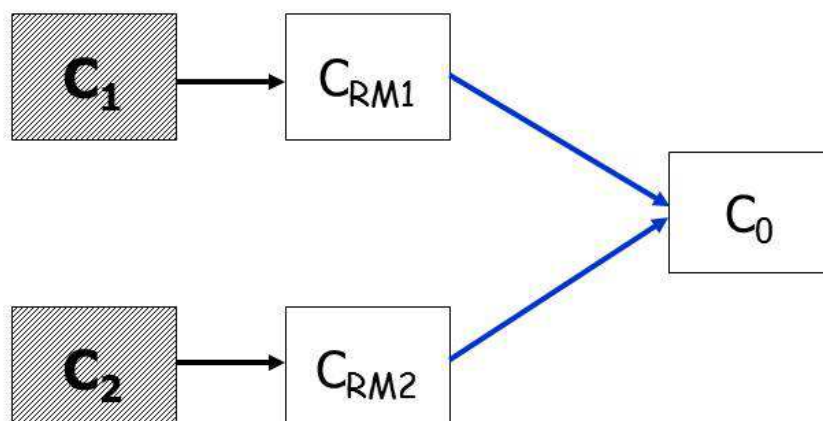


10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 10



Da li su C_1 & C_2
uporedivi?

Da, kroz
zajedničku referencu

Smislena poređenja između rezultata merenja su jedino moguća ako su rezultati izraženi u istim jedinicama (merna skala)

- jedinice SI (m , kg , s , A , K , mol , cd) ili kombinacija
- najboljom međunarodno dogovorenom referencom (ako nije SI), kao što su:
 - ✓ delta skala za izotopska merenja
 - ✓ skala pH
 - ✓ skala oktanskog broja za naftna goriva
 - ✓ skala boja CIE (spektrofotometrijska merenja sjajnosti boje)

Analizirana supstanca: Objekat koji je predmet merenja [GLP]
supstanca koja treba da se meri, npr. holesterol

Merena veličina: Veličina koja se meri [VIM3, 2.3]
npr. koncentracija holesterola u serumu

- **Validacija i sledivost** su usko vezane
validacija je deo uspostavljanja sledivosti
- **Sledivost i nesigurnost** su usko vezane
"neprekidan" lanac etaloniranja i
"neprekidno" širenje nesigurnosti

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 13

Veličina	Analizirana supstanca	Merena veličina	Jedinica	Naznačene reference
maseni udeo w	DDT	w(DDT) u zemljištu	Ng kg ⁻¹	SI
masena koncentracija γ	Pb	γ(Pb) u otpadnim vodama	ng L ⁻¹	SI
broj	E. Coli	broj <i>E. Coli</i> po jedinici površine	m ⁻²	SI
aktivnost enzima	amilaza	A(amilaze)	kat (Katal) mol s ⁻¹	SI
pH	H ₃ O ⁺ joni	a(H ₃ O ⁺) u izvorskoj vodi	jedinica pH	skala pH
relativna tvrdoća	tvrdoća	Mohova tvrdoća	Mohova jedinica za tvrdoću	Mohova skala tvrdoće
oktansko rangiranje	antidetonačno ponašanje	istraženi oktanski broj	RON (Research octane number)	skala oktanskog broja

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 14

Navođenje
&
Uspostavljanje
&
Demonstriranje

... Sledivosti

... je tvrdnja

... je šta ja radim u mojoj
laboratoriji

... je kako ja to pokazujem

Sledivost

- treba da se uspostavi **za svaku ulaznu veličinu** navedenu u proceduri / jednačini modela
- uspostavlja **se etaloniranjem** korišćenjem odgovarajućih etalona

Etaloniranje:

Postupak kojim se, pod određenim uslovima, u prvom koraku, uspostavlja odnos između vrednosti veličina sa mernim nesigurnostima koje daju etaloni i odgovarajućeg pokazivanja sa pridruženim mernim nesigurnostima i, u drugom koraku, koristi ova informacija za uspostavljanje odnosa kojim se dobija rezultat merenja iz pokazivanja.

[VIM3 2.39]

Etaloniranje mora biti izvršeno referentnim etalonima sa demonstriranom sledivošću i odgovarajuće malom nesigurnošću.

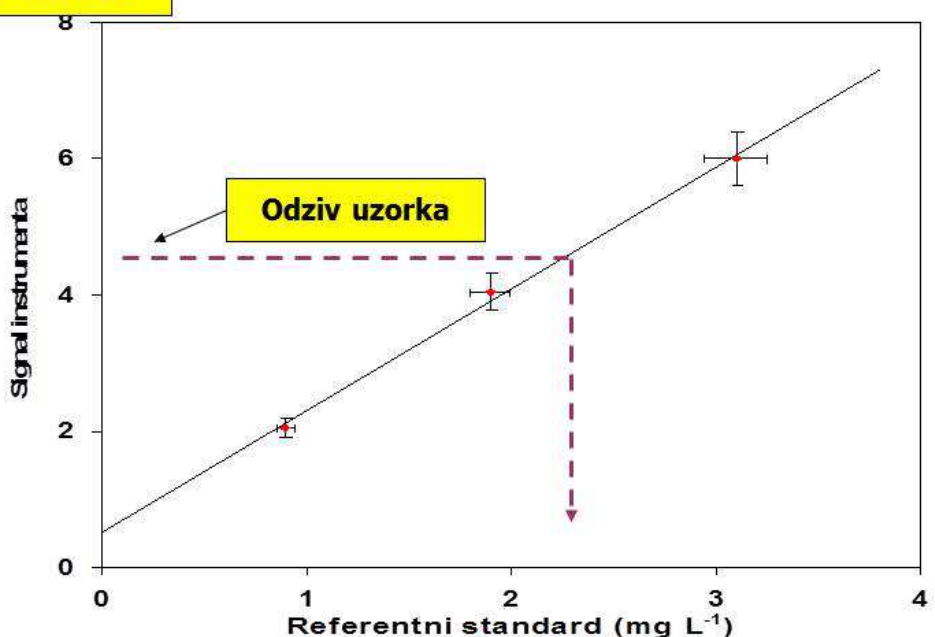
10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 17

Rezultat slediv do vrednosti referentnog etalona

Priprema uzorka?



Slediv do? Preko?

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 18



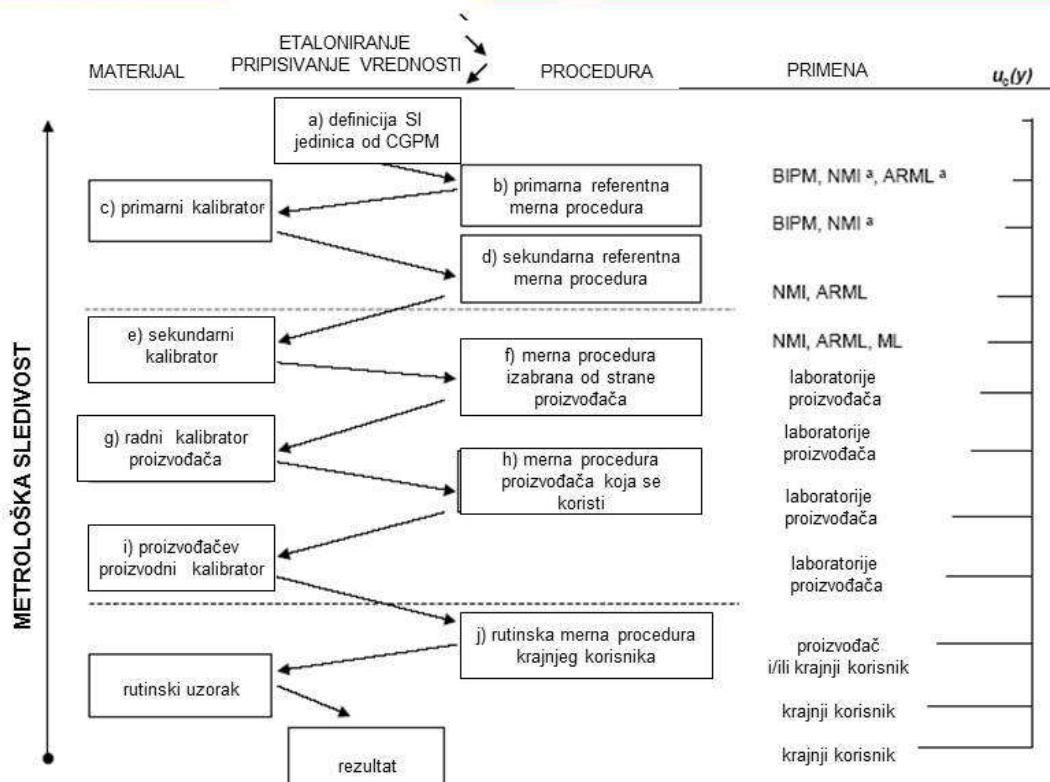
[ILAC-G2:1994]
Sledivost merenja

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 19

Sledivost u kliničkoj oblasti
u saglasnosti sa ISO 17511



10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 20

- ① Precizirati merenu veličinu
- ② Izabrati pogodan
 - postupak merenja
 - jednačinu modela
- ③ Demonstrirati (u validaciji) da:
 - je jednačina modela odgovarajuća (sve značajne uticajne veličine su uzete u obzir)
 - su merni uslovi odgovarajući
- ④ Uspostaviti sledivost za svaku ulaznu veličinu
 - izborom odgovarajućih referentnih etalona
 - etalonirati upotrebom ovih etalona
- ⑤ Proceniti nesigurnost

[pogledati EURACHEM/CITAC Upustvo, 2003]

10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 21

Merena veličina, ① ②
Postupak merenja

Određivanje nitrata
u biljnom materijalu
jonskom
hromatografijom



10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 22

$$w_{\text{NO}_3^-} = \gamma_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

$w_{\text{NO}_3^-}$ *maseni udeo nitrata u uzorku (mg g⁻¹)*

γ_{st} *masena koncentracija nitrata u standardnom rastvoru (mg L⁻¹)*

$A_{\text{NO}_3^-}$ *intenzitet signala rastvora uzorka (mS s)*

A_{st} *intenzitet signala standardnog rastvora (mS s)*

$V_{\text{NO}_3^-}$ *zapremina rastvora uzorka (L)*

m *masa osušenog uzorka (g)*

f_{di} *faktor razblaženja (jedinica: 1);*

R *faktor prinosa (uporediti sa pripremom uzorka, jedinica: 1)*

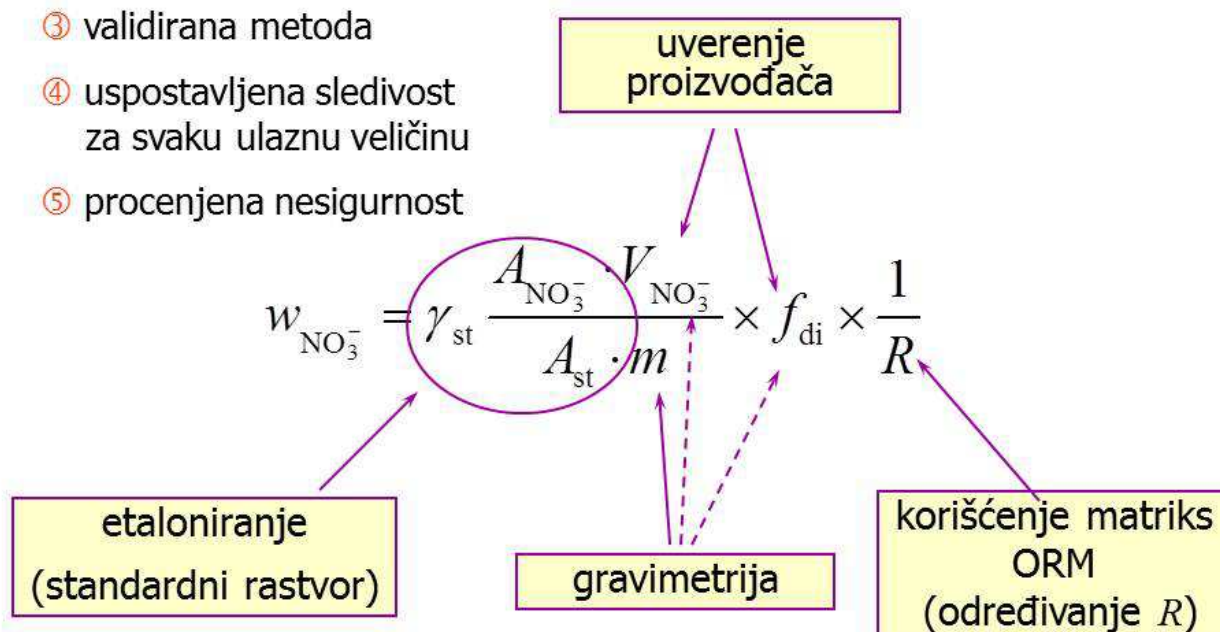
10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 23

- ① merena veličina: sadržaj nitrata u biljkama
- ② odgovarajuća jednačina modela
- ③ validirana metoda
- ④ uspostavljena sledivost za svaku ulaznu veličinu
- ⑤ procenjena nesigurnost



10 Februar, 2010

© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 24

**Želite li uporedive rezultate?
Demonstrirajte njihovu sledivost!**

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 25

1) Pitanja ?

2) Procena prezentacije

10 Februar, 2010
© European Communities, 2003-2010

Sledivost-4

Slide 26

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

3.3 Single laboratory validation of measurement procedures in Serbian

Validacija postupka merenja unutar laboratorije

© European Communities, 2003-2009

Cilj

- Da pokaže ulogu validacije u podršci pouzdanosti analitičkih merenja
- Da pojasni zahteve za validaciju postupka merenja u skladu sa ISO/IEC 17025
- Daje smernice za njihovu praktičnu primenu.

Validacija postupka merenja

- Definicije
- Šta predstavlja?
- Žašto je potrebna?
- Kako mi to radimo?
- Šta je rezultat?

Validacija

potvrđivanje, gde su navedeni zahtevi pogodni za nameravanu upotrebu (VIM 3, 2.45)

Potvrđivanje

pružanje objektivnih dokaza da dati predmet ispunjava navedene zahteve (VIM 3, 2.44)

Validacija

je potvrđivanje ispitivanjem i pružanje objektivnog dokaza da su zadovoljeni pojedinačni zahtevi za predviđenu specifičnu upotrebu (ISO/IEC 17025)

- Navođenje analitičkih zahteva – nameravana upotreba
- Definisanje karakteristika performansi
- Provera da zahtevi mogu biti ispunjeni prema proceduri
- Potpisana izjava o pogodnosti za nameravanu upotrebu

- Profesionalna dužnost analitičara
 - da pruži dokaze da rezultati merenja odgovaraju nameravanoj upotrebi
- Propisani zahtevi
 - GLP, GMP, direktive...
- Sistem upravljanja kvalitetom, ocena usaglašenosti

ISO 9001, **ISO/IEC 17025, ISO 15189**

Validacija (*metoda odgovara
nameravanoj upotrebi*)



Sledivost
(*moj rezultat je uporediv
sa zajedničkom
referencom*)

Budžet nesigurnosti
(*koliko dobro poznajem rezultat*)

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 7

Koje procedure treba da budu
validovane?(1)

Sve procedure!

Standardne metode smatraju se validovanim.

Da li će već validovana procedura “automatski”
funkcionisati u mojoj laboratoriji?

- Ne, potrebno je obezbediti dodatne dokaze o performansama postupka merenja da bi ste potvrdili da je ispravno primenjen u laboratoriji.

- Nestandardne
- Razvijene u laboratoriji (in-house)
- Standardne korišćene van njihovog nameravanog predmeta i područja primene
- Modifikovane standardne

Svi relevantni parametri procedure moraju biti ispitani

Obim validacije

- Obim validacije trebao bi biti u skladu sa zahtevima korisnika i da se zasniva na:
 - riziku od pogrešnih rezultata
 - ceni pogrešne odluke
 - raspoloživim informacijama
 - prethodnom znanju

- **Celokupnu proceduru**
(od poduzorkovanja i pripreme uzorka do konačnog rezultata)
- **Ceo opseg koncentracija**
(nameravana upotreba!)
- **Sve značajne tipove matriksa**

Uloži trud tamo gde je potrebno



- Definirati nameravanu upotrebu
- Definirati koje parametre performansi je neophodno validovati i zahteve za svaki parametar
- Definirati potrebne eksperimente i metode za procenu podataka
- Izvesti eksperimente
- Pripremiti izveštaj o validaciji

- Saglasnost sa propisima
- Održavanje kvaliteta određenih proizvoda i kontrole proizvodnje
- Donošenje odluka vezanih za propise
- Podrška domaćoj i međunarodnoj trgovini
- Podrška istraživanju

Parametri performansi

Validaciona lista provere

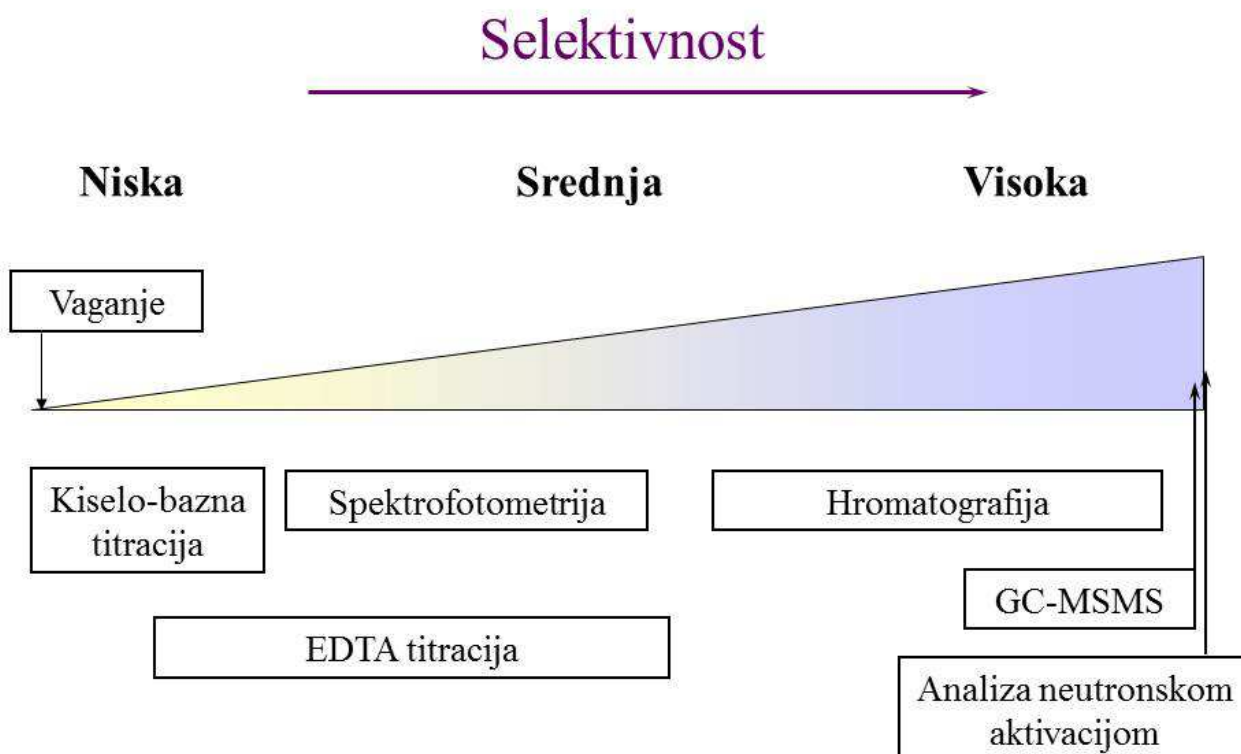
- ☐ Selektivnost
- ☐ Linearnost, merni interval
- ☐ LOD, LOQ
- ☐ Preciznost
- ☐ Istinitost
- ☐ Prinos
- ☐ Postojanost

- Svojstvo **mernog sistema**, koji se koristi prema navedenom **postupku merenja** i daje **izmerene vrednosti veličine** za jednu ili više **merenih veličina** tako da su vrednosti svake merene veličine nezavisne od drugih merenih veličina ili drugih **veličina** u fenomenu, telu ili supstanci koja se ispituje (VIM 3, 4.13)

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

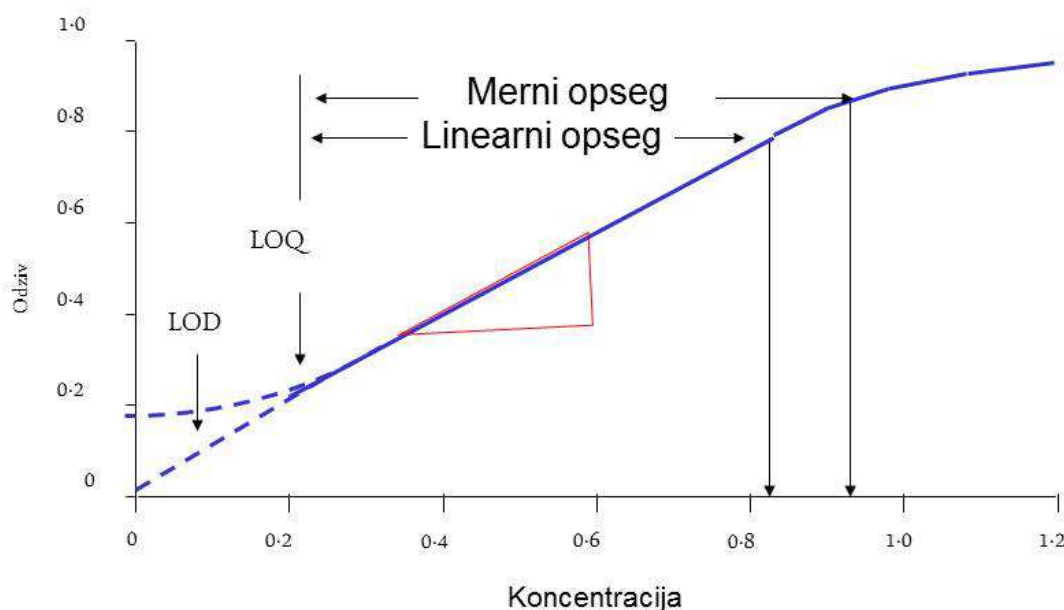
Slide 15



30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 16



30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 17

Prag...
Detekcije (LOD)
Kvantifikacije (LOQ)

‘Slepa proba’

- instrumentalna
- iz obrade uzorka
(npr. kontaminacija pri razlaganju, prečišćavanje)

Kalibraciona jednačina:

$$\text{Signal} = b_0 + b_1 \cdot c$$

$$Y_{\text{LOD}} = Y_{\text{bl}} + 3 s_{\text{bl}} \rightarrow c(\text{LOD}) = (y_{\text{LOD}} - b_0)/b_1$$

$$Y_{\text{LOQ}} = Y_{\text{bl}} + 10 s_{\text{bl}} \rightarrow c(\text{LOQ}) = (y_{\text{LOQ}} - b_0)/b_1$$

Y_{bl} = Signal ‘slepe probe’ ;

s_{bl} = standardna devijacija za ‘slepu probu’ u domenu signala

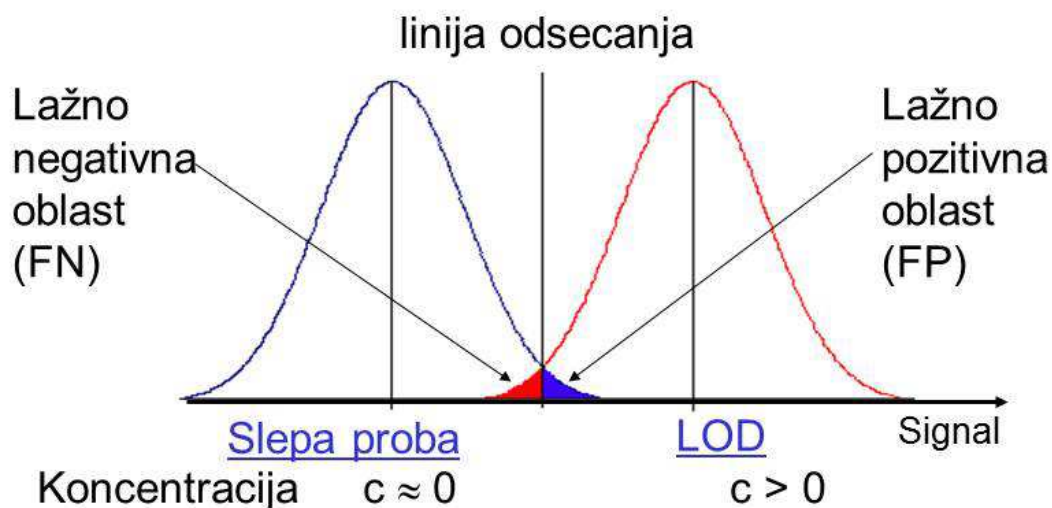
30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 18

Analizirana supstanca nije prisutna

Analizirana supstanca prisutna



30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 19

- Bliskost slaganja između **izmerene vrednosti veličine** i **prave vrednosti veličine merene veličine** (VIM 3, 2.13)
- Ima dve komponente, preciznost i istinitost
- Daje informacije o sistematskim i slučajnim greškama
- Uobičajeno izražavanje tačnosti je merna nesigurnost

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 20

- Bliskost slaganja između **pokazivanja** ili **izmerene vrednosti veličine** dobijene ponavljanjem **merenja** na istim ili sličnim predmetima pod navedenim uslovima (VIM 3, 2.15)
- Daje informacije o slučajnim greškama, i obično se izražava kao standardna devijacija ponavljanih rezultata.
- Procenjuje se na tri nivoa:
 - Ponovljivost (unutar laboratorije)
 - Srednja preciznost
 - Reproductivnost (među laboratorijama)

- Bliskost slaganja prosečne vrednosti dobijene iz velikog broja ponovljenih **merenih vrednosti veličine** i **referentne vrednosti veličine** (VIM 3, 2.14)
- Daje informacije o sistematskim greškama, i izražava se kao pomerenost (bias).
- Istinitost se procenjuje pomoću:
 - ORM
 - RM
 - Referentne metode
 - Obogaćenih uzoraka
 - Rezultata iz PT šema

Mera za istinitost postupka merenja

$$R = \frac{\text{dobijena_vrednost}}{\text{referentna_vrednost}}$$

Referentna vrednost iz:

- ORM $R = \frac{C_{\text{dobijena}}}{C_{\text{ORM}}}$

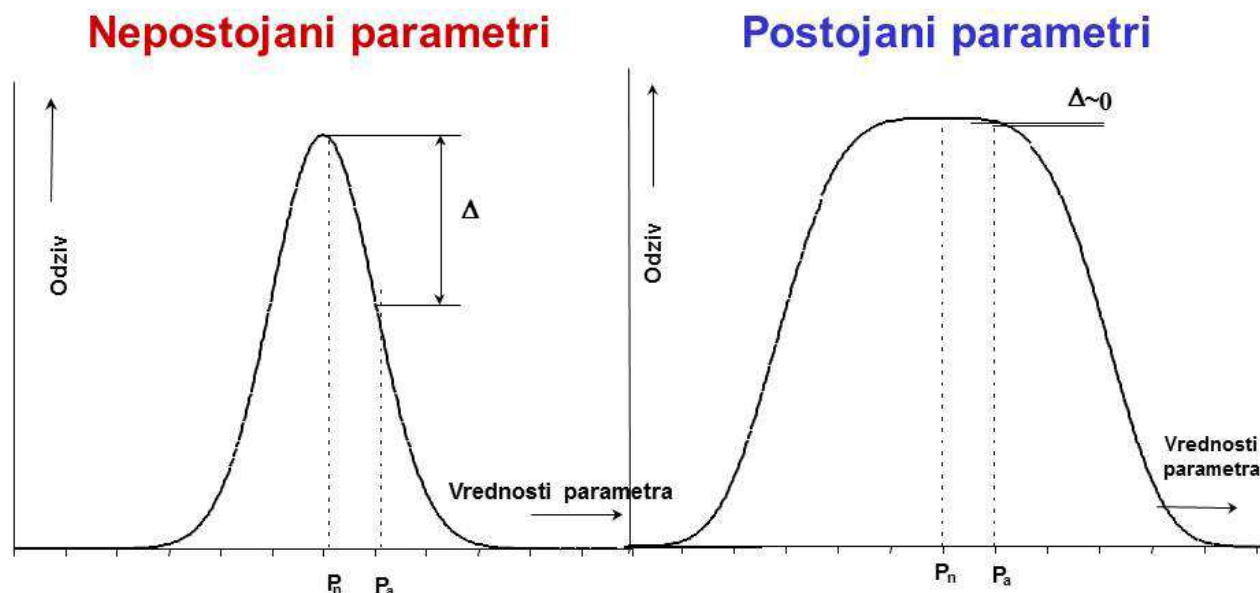
- obogaćivač čiste supstance $R = \frac{C_{\text{dobijena}} - C_{\text{matriks}}}{C_{\text{obogacivaca}}}$

Što je R bliže 1, manja je pomerenost (bias) u proceduri

Postojanost (**robustnost**) analitičke metode je otpor promeni rezultata nastalih analitičkim postupkom kada se naprave manja odstupanja od eksperimentalnih uslova opisanih u proceduri.

(IUPAC, 2002)

Protokolom metode treba da su propisane granice za eksperimentalne parametre, i takva dozvoljena odstupanja, samostalno ili u bilo kojoj kombinaciji, ne treba da proizvedu značajnije promene u dobijenim rezultatima.



30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 25

Kriterijumi performansi

Mogu biti navedeni u:

- Smernicama u određenom sektoru
- Standardnim metodama
- Regulatornim zahtevima
- Saglasnost sa specifikacijom
- Zahtevu klijenta

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 26

- Pre početka eksperimenata u svrhu validacije neophodno je definisati sledeće karakteristike:
 - Razmotriti zahteve odabranog postupka merenja
 - Obim i područje primene eksperimenata
 - Odabir i upotreba ORM
 - Oprema
 - Primena statistike
 - Osoblje za izvođenje eksperimenata i procenjivanje dobijenih rezultata

- Eksperimenti u svrhu validacije treba uvek da se izvode pod istim uslovima kakvi su prilikom primene procedure
 - U odnosu na analiziranu supstancu, matriks, opseg koncentracija, opremu, laboratoriju, osoblje
- Eksperiment u svrhu validacije je uvek ravnoteža između cene, rizika i tehničkih mogućnosti

Validacioni izveštaj

- Specifikacija metode/procedure
- Rezultati validacije (poređenje kriterijuma performansi i dobijenih rezultata)
- Izjava o odgovaranju za predviđenu namenu

30. septembar 2009
© European Communities, 2003- 2009

Validacija 3

Slide 29

Specifikacija procedure

Procedura:

Određivanje sadržaja kadmijuma prema EN-1234 (GF-AAS), nakon mikrotalasne digestije

Merena veličina:

Masena koncentracija Cd u prehrambenim proizvodima, nakon mikrotalasne digestije

Matriks:

Uzorci hrane

Izvor metode:

Razvijena in-house

Nameravana upotreba:

Pregledanje uzoraka hrane

Etaloniranje:

Standardni/kalibracioni rastvori sledivi do međunarodnih etalona sa navedenim nesigurnostima

30. septembar 2009
© European Communities, 2003- 2009

Validacija 3

Slide 30

- ☐ linearnost
- ☐ Interval merenja
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ prinos
- ☐ ponovljivost
- ☐ srednja preciznost

$$r^2 = \geq 0,995$$

$$1 - 5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$0.5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$1.0 \text{ ng g}^{-1}$$

$$(100 \pm 10) \%$$

$$s_r = \leq 10 \% \text{ na } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

$$s_{RW} = \leq 20 \% \text{ na } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

- ☐ linearnost
- ☐ interval merenja
- ☐ LOD
- ☐ LOQ
- ☐ prinos
- ☐ ponovljivost
- ☐ srednja preciznost

$$r^2 = 0,999$$

$$1 - 10 \text{ ng g}^{-1}$$

$$0.5 \text{ ng g}^{-1}$$

$$1.0 \text{ ng g}^{-1}$$

$$(95 \pm 2) \%$$

$$s_r = 5 \% \text{ na } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

$$s_{RW} = 10 \% \text{ na } 1 \text{ ng g}^{-1}$$

Validacija se treba da se završi izjavom laboratorije da je metoda odgovarajuća za nameravanu upotrebu

Izjava se zasniva na upoređivanju kriterijuma performansi i dobijenih rezultata

Tumačenje dobijenih podataka treba da je zasnovano na objektivnim kriterijumima prvenstveno na statistici

Praćenje performansi procedure

- Interna kontrola kvaliteta
 - slepe probe, kontrolni uzorci, provera prinosa..
- Eksterna kontrola kvaliteta
 - učešće u PT

*Da li je ova procedura odgovarajuća za predviđenu namenu?
Validacija će to dokazati!*

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 35

Reference

- Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report, 2002)
- The Fitness for purpose of Analytical Methods, Eurachem Guide, 1998
- Use of The Terms "Recovery" and "Apparent Recovery" in Analytical Procedures (IUPAC Recommendations 2002)
- Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995)
- Guidelines for the validation and verification of chemical test methods, NATA, Technical Note 17 – April 2009
- In-House Method Validation—A Guide for Chemical Laboratories, LGC, UK, 2003.
- Selectivity in analytical chemistry (IUPAC recommendation 2001)

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 36

1) Pitanja ?

2) Procena modula

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 37

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

30. septembar 2009
© European Communities, 2003-2009

Validacija 3

Slide 38



Nesigurnost merenja Principi

© European Communities, 2003-2009



Cilj i zahtevi

Da se razmotre:

- Princip procene nesigurnosti
- Izvori informacija o nesigurnosti
- Mogući pristupi proceni nesigurnosti

Nesigurnost merenja izražava opseg vrednosti koje se razumno mogu pripisati rezultatu

- Nesigurnost – definicija
- Nesigurnost – zašto i kada
- Terminologija
- pristupi za procenu nesigurnosti
- Zaključci

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 3

Greška nasuprot mernoj nesigurnosti

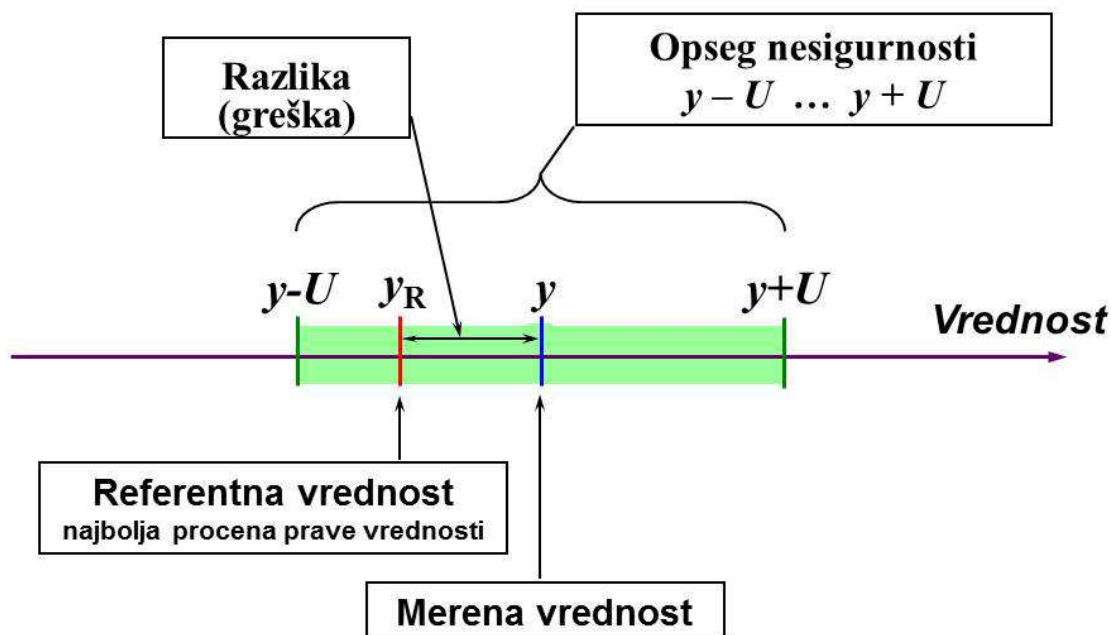
Greška: razlika između pojedinačnog rezultata i najbolje procene prave vrednosti

Nesigurnost: kvantifikacija sumnje u rezultat merenja

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 4



01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 5

Definicija merne nesigurnosti (1)

‘Nenegativni parametar koji karakteriše disperziju vrednosti veličine koje se pripisuju merenoj veličini, na osnovu korišćenih informacija’

(VIM 3; ISO/IEC Guide 99:2007)

rezultat = vrednost \pm nesigurnost

$(0,51 \pm 0,07)$ mg/g

Vrednost je između: 0,44 mg/g i 0,58 mg/g
(npr. granice, opseg, interval)

Napomena: Parametar može biti, na primer:

- (i) standardna devijacija (ili njen umnožak);
- (ii) polu-širina intervala sa navedenim nivoom poverenja.

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 6

Zašto nam je potrebna nesigurnost? (1)

- **To je sastavni deo svakog rezultata merenja**
Potkrepljuje rezultate i obezbeđuje transparentnost!
- **Poboljšava znanje o postupku merenja**
Identifikuje glavne izvore nesigurnosti – način da se poboljša postupak merenja
- **Omogućava upoređivanje rezultata**
Prikazuje saglasnost sa granicama (zakonskim ili ugovornim) i uspostavlja kriterijume za prihvatanje
- **To se zahteva u ISO/IEC 17025: 2005 – Akreditacija**

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 7

Zašto nam je potrebna nesigurnost? (2)

Nesigurnost rezultata pokazuje **kvalitet** merenja*)

- **U laboratoriji** → dokumentuje na transparentan način postupak merenja
- **Za krajnjeg korisnika** → daje rezultat sa odgovarajućim poverenjem

Dobro dokumentovana nesigurnost je vaša najbolja odbrana u diskusijama!

***) ne merenje sa najmanjom mogućom nesigurnošću**

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 8

Merena veličina = pojedinačna veličina koja se meri

[GUM B.2.9 (1995)]

Merena veličina = veličina namenjena merenju

[VIM 3 (ISO/IEC Guide 99:2007)]

Primer

Ukupni sadržaj NO_3^- (mg/g) u laboratorijskom uzorku (biljni materijal) u odnosu na njegovu suhu masu

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 9

Nesigurnost: oznake

Y merena veličina

$u(y)$ standardna nesigurnost (tip A i B)

$u_c(y)$ kombinovana nesigurnost

$U(y)$ proširena nesigurnost

k faktor obuhvata (daje određeni nivo poverenja za proširenu nesigurnost)

Budžet nesigurnosti pregled proračuna nesigurnosti

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 10

Model merenja

Matematički odnos između svih veličina za koje se zna da su uključene u merenje

Budžet nesigurnosti

Izjava o mernoj nesigurnosti, o komponentama te merne nesigurnosti, i o njihovom izračunavanju i kombinovanju.

Napomena: budžet nesigurnosti treba da obuhvata model merenja, procene i merne nesigurnosti pridružene veličinama u modelu merenja, kovarijansama, tip korišćene funkcije gustine verovatnoće, stepene slobode, tip procene merne nesigurnosti, i faktor obuhvata.

VIM3 – ISO 99 (2007)

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 11

Procena- tip A i tip B

Tip A procena merne nesigurnosti

Procena komponente merne nesigurnosti statističkim analizama vrednosti merene veličine dobijenih pod definisanim mernim uslovima.

Tip B procena merne nesigurnosti

Procena komponente merne nesigurnosti dobijena načinima različitim od procene merne nesigurnosti tipa A (npr. ***uverenja o etaloniranju; podaci proizvođača***)

VIM3 – ISO 99 (2007)

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 12

Standardna merna nesigurnost $u(x)$

Merna nesigurnost izražena kao standardna devijacija

Kombinovana standardna merna nesigurnost $u_c(y)$

Standardna merna nesigurnost koja je dobijena korišćenjem pojedinačnih standardnih mernih nesigurnosti pripisanih ulaznim veličinama u modelu merenja

Proširena merna nesigurnost $U = k \cdot u_c(y)$

Proizvod kombinovane standardne merne nesigurnosti i faktora većeg od broja jedan (*termin 'faktor' odnosi se na faktor obuhvata*)

Kada treba da procenite merne nesigurnosti?

- Kada se uvodi procedura u vašoj laboratoriji
- Tokom validacije / potvrđivanja procedure
- Kada se bitan faktor u proceduri promeni (instrument, operator, tip uzorka, matriks ...)

→ Pojedinačna procena nije potrebna za svaki pojedinačno dobijeni rezultat !

→ U slučaju da laboratorija mora da se usaglasiti sa propisima → **da sledi odgovarajući dokument**

→ U slučajevima da nema raspoloživih smernica:

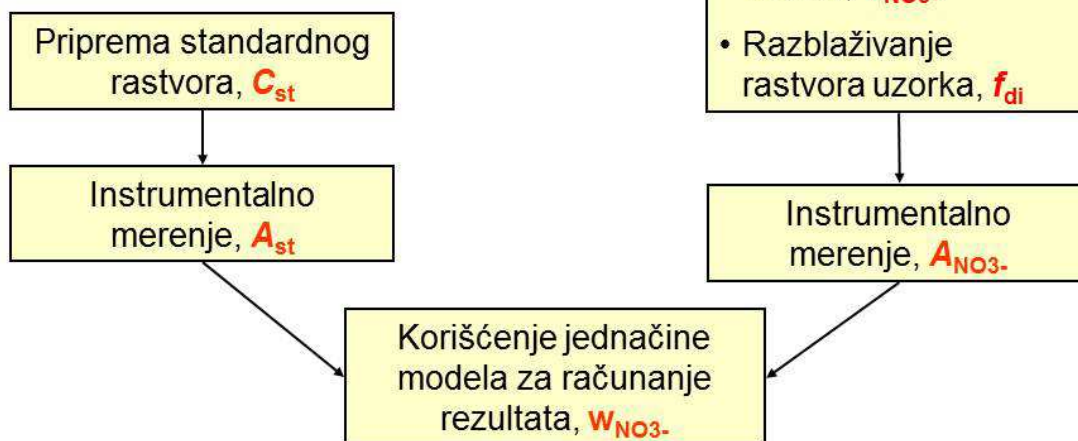
(i) Koristite zdrav razum pri određivanju učestalosti

(ii) Pratite podatke iz kontrolne karte

“...Procena nesigurnosti nije ni rutinski ni čisto matematički posao; ona zavisi od **detaljnog poznavanja** prirode **merene veličine** i **postupka merenja**...”

[GUM § 3.4.8]

Određivanje nitrata jonskom hromatografijom u biljnom materijalu



01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

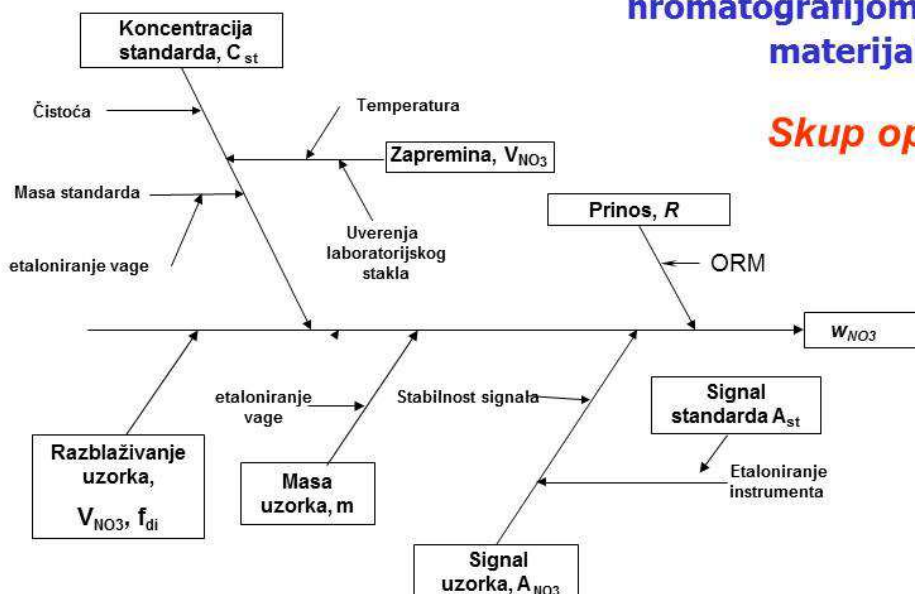
Uncertainty_principle-3

Slide 17

Mogući izvori nesigurnosti

Određivanje nitrata jonskom hromatografijom u biljnom materijalu

Skup operacija



01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 18

- Procenjivanje nesigurnosti zahteva **dobro razumevanje postupka merenja**
- Procenjivanje nesigurnosti zahteva **identifikaciju najvažnijih izvora nesigurnosti**
- Dobra procena se može napraviti ukoliko se koncentrišete na **najveće doprinose**
- Dobra procena nesigurnosti za datu metodu (određeni postupak merenja) može se **sa pouzdanošću primeniti i na naredne rezultate** dobijene tom metodom u istoj laboratoriji; pod pretpostavkom da je ovo opravdano odgovarajućim podacima iz kontrole kvaliteta.

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 19

Doprinosi nesigurnosti (1)

Priprema uzorka unutar laboratorije

- Reprezentativnost ispitnog uzorka (nehomogenost predmeta)
- Nekompletna ekstrakcija analizirane supstance iz uzorka
- Delimična razgradnja analizirane supstance tokom pripreme
- Gubici analizirane supstance iz uzorka (isparavanje; sakupljanje na zidu suda)
- Kontaminacija uzorka (reagensima, od sudova, iz vazduha..)

U hemijskim merenjima: priprema uzorka je često jedan od najvećih doprinosa nesigurnosti!

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 20

Etaloniranje instrumenata

- Standardi/etaloni imaju nesigurnosti
- Proces etaloniranja nosi neku nesigurnost

Samo merenje

- Ponovljivost merenja
- Pomak instrumentalnih parametara
- Prenosanje uzorka (efekat memorije)
- **Smetnje izazvane nepotpunom selektivnošću**
- Nepotpuno poznavanje uticaja uslova spoljašnje sredine na odziv instrumenta

Uzorak

- Ograničena stabilnost nasuprot vremenu (npr. promene u sadržaju kiseonika u vodi; razgradnja hrane)
- Ograničena količina
- Ograničena nerastvorljivost

Analitičar

- Veština i prosuđivanje operatera

Napomena: grube greške operatera nisu deo nesigurnosti

Podaci korišćeni kao ulazni za merenje dobijeni iz:

- ✓ mernih podataka (eksperimenti ponavljanja)
- ✓ iskustva sa ili opšte poznavanje ponašanja i osobina bitnih materijala i instrumenata
- ✓ specifikacija proizvođača
- ✓ podataka iz uverenja o etaloniranju i drugih uverenja
- ✓ nesigurnosti pripisane referentnim podacima preuzetim iz priručnika
- ✓ podataka iz validacije i kontrole kvaliteta

U merenjima u hemiji podaci iz validacije mogu biti među najvažnijim izvorima podataka

Mogući pristupi proceni nesigurnosti

1. **Pristup sa modelovanjem (*prema GUM-u*)**
2. **Empirijski pristup**

Korišćenje podataka iz:

- ✓ **Validacije koju vrši jedna laboratorija**
- ✓ **Podataka iz kontrole kvaliteta**
- ✓ **ILC / PT izveštaja**

Pristup sa modelovanjem (prema GUM-u)

Jednačina modela opisuje funkcionalnu zavisnost između ulaznih veličina (**x**) i izlazne veličine (**y**) [merene veličine]

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

[GUM 4.1.1]

Pristup sa modelovanjem (2)

$$w_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

Određivanje nitrata jonskom hromatografijom u biljnom materijalu

$w_{\text{NO}_3^-}$	sadržaj nitrata u uzorku (mg/g)
C_{st}	koncentracija nitrata u standardnom rastvoru (mg/L)
$A_{\text{NO}_3^-}$	jačina signala (površina pika) rastvora uzorka
A_{st}	jačina signala (površina pika) standardnog rastvora
$V_{\text{NO}_3^-}$	zapremina rastvora uzorka (L)
m	masa osušenog uzorka (g)
f_{di}	faktor razblaženja (nema jedinicu);
R	faktor prinosa (uporedite sa pripremom uzorka)

- Često **nisu lako modelovana**
- **Definicija merene veličine** može biti problematična
- Doprinosi nesigurnosti **ne mogu lako da se kvantifikuju**

Zbog :

- toga što je često teško izdvojiti analiziranu supstancu iz matriksa
- smetnji od drugih jedinjenja u uzorku
- toga što su uzorci često nehomogeni

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 27

Mogući empirijski pristupi procene
nesigurnosti

Empirijski pristup

Korišćenje podataka iz:

- ✓ Validacije u okviru laboratorije
- ✓ Podataka iz kontrole kvaliteta
- ✓ ILC / PT izveštaja

Empirijski pristup je koristan gde su rezultati **izloženi bitnim, ali nepredvidivim uticajima** i gde je izvođenje složenog **matematičkog modela nepraktično**.

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 28

Studije **validacije i verifikacije** određuju sledeće parametre:

Preciznost; Pomeranost; Linearnost; Granicu detekcije; Selektivnost i specifičnost; **Postojanost** ili otpornost

Npr.: **preciznost** pokriva istovremeno širok spektar izvora nesigurnosti

Pomeranost je procenjena korišćenjem referentnih materijala ili obogaćivanjem.

Postojanost definiše osetljivost određenog parametra na male varijacije.

Preciznost/ ponovljivost/ reproduktivnost

Preciznost merenja: bliskost slaganja između **izmerenih vrednosti veličine** dobijenih ponovljenim **merenjima** istih ili sličnih predmeta, pod određenim uslovima

Ponovljivost merenja: **preciznost merenja** pod **uslovima ponovljivosti merenja**

Reproduktivnost merenja: **preciznost merenja** pod **uslovima reproduktivnosti merenja**

Ponavljanje merenja 2, 10 ili 100 puta daje vam **samo ponovljivost** ili **reproduktivnost unutar laboratorije tokom vremena!**
(**ne kombinovanu nesigurnost**)

Ponovljivost < reproduktivnost unutar laboratorije < kombinovana nesigurnost

 **Ne zaboravite**

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 31

Podaci iz kontrole kvaliteta dobijeni tokom dugog vremenskog perioda pružaju **kombinovanu procenu nesigurnosti** koja se javlja iz **mnogo mogućih izvora**

QC podaci uključuju efekat **nekoliko izvora nesigurnosti istovremeno**.

QC podaci su najbolja procena ukupne preciznosti: raspodela rezultata za tipične uzorke analizirane više puta tokom dugog vremenskog perioda, koristeći različite analitičare i opremu gde je to moguće.

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 32

ILC / PT : serija merenja različitih laboratorija daje rezultate iz velikog broja nezavisnih merenja pod različitim uslovima i daje standardnu devijaciju s tih merenja.

ILC daju informacije o ponovljivosti i reproduktivnosti, mogu takođe da daju i procenu merenja pomenosti.

Podaci iz **ispitivanja osposobljenosti** mogu se iskoristiti da obezbede preliminarnu procenu nesigurnosti i za proveru procenjene nesigurnosti

VAŽNO je identifikovati i proceniti dodatne nesigurnosti povezane sa faktorima koji nisu adekvatno obuhvaćeni ILC/ PT studijama.

Značaj doprinosa nesigurnosti

Neće svi izvori nesigurnosti dati značajan doprinos kombinovanoj nesigurnosti.

Odluka da li doprinos nesigurnosti može biti zanemaren zasnovana je na:

- Relativnoj veličini najvećeg i najmanjeg doprinosa
- Njegovom efektu na iskazanu nesigurnost
- Zahtevima korisnika i/ili regulativama

Napomena: *veliki broj pojedinačnih neznačajnih doprinosa može zbirno dati značajan doprinos ukupnoj nesigurnosti*

$$w_{NO3-} = (0,51 \pm 0,07) \text{ mg/g (*)}$$



(*)

iskazana nesigurnost je proširena nesigurnost izračunata korišćenjem faktora obuhvata $k = 2$, koji daje nivo poverenja od približno 95%

Faktor obuhvata (za normalne raspodele)

$k = 1$ (nivo poverenja $\approx 68 \%$)

$k = 2$ (nivo poverenja $\approx 95 \%$)

$k = 3$ (nivo poverenja $\approx 99 \%$)

Procena nesigurnosti u praksi

Modelovanje

Sve komponente se procenjuju posebno i pojedinačne procene nesigurnosti se kombinuju, primenjujući zakon širenja nesigurnosti

Empirijski pristup

Iz QA podataka dostupnih u laboratoriji

Kombinovani pristup

U praksi se koristi kombinovani pristup (npr. pojedinačna procena nesigurnosti + podaci iz validacije + podaci iz ILC)

VAŽNO

Merna nesigurnost ne podrazumeva sumnju u validnost merenja

Baš nasuprot tome

Znanje o nesigurnosti podrazumeva veće poverenje u validnost rezultata merenja

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 37

Nesigurnost je usvojena i prihvaćena od ...

- ❖ Nacionalnih metroloških instituta i BIPM-a
- ❖ ISO/IEC 17025: 2005 (zahtevana za akreditaciju)
- ❖ IUPAC, OIML i akreditacione zajednice kao što je EA i ILAC
- ❖ CEN usvaja ove koncepte

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 38

1) Pitanja?

2) Ocena prezentacije

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 39

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2009

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

01 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_principle-3

Slide 40

Nesigurnost merenja: pristupi oceni

© European Communities, 2003- 2009

Cilj

- Da se predstavte tri pristupa oceni nesigurnosti
- Da se daju smernice za izbor pristupa za različite svrhe

- Svrha procene nesigurnosti
- Različiti pristupi oceni nesigurnosti
 - Različite procene nesigurnosti
- GUM principi
- **Tri glavna pristupa:**
 - **Pristup sa modelovanjem**
 - **Pristup preko validacije unutar laboratorije**
 - **Pristup preko međulaboratorijske validacije**
- Neke važne napomene

Cilj ocene nesigurnosti

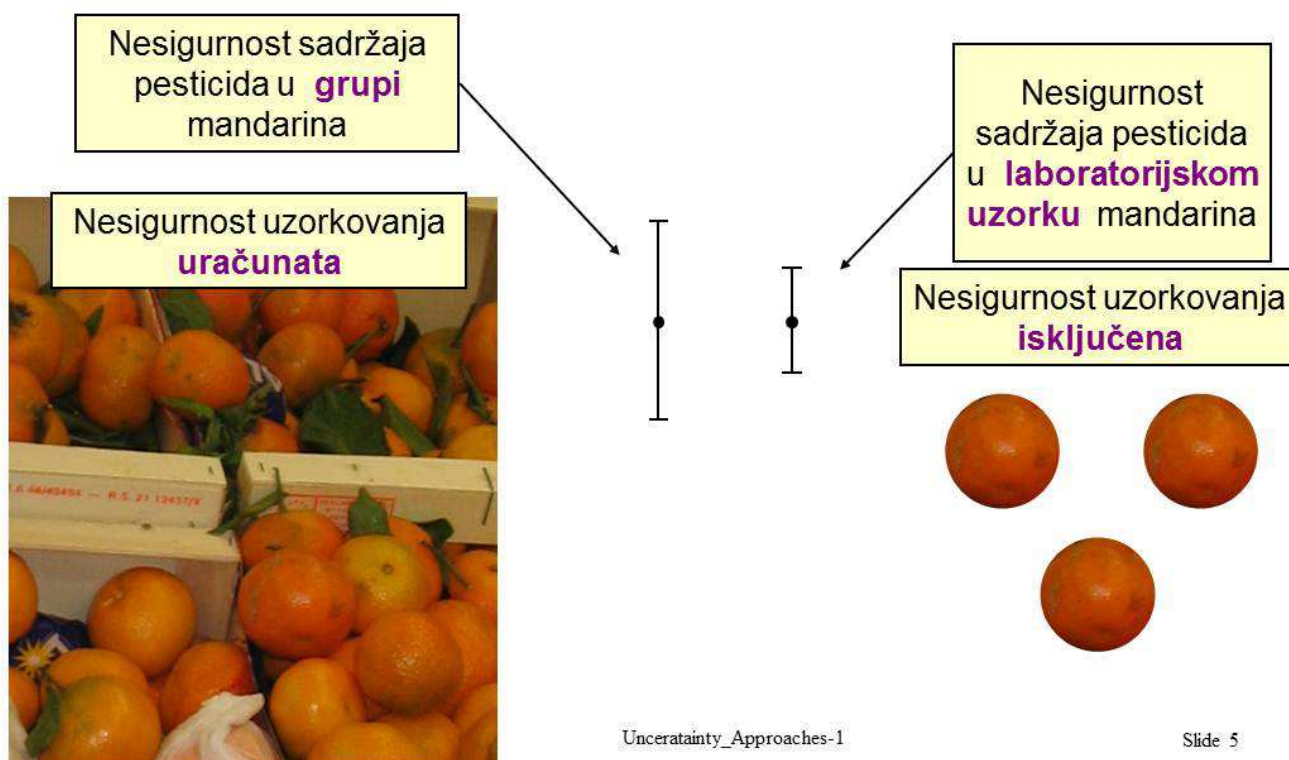
- Zašto nam je nesigurnost potrebna?

Cilj ocene nesigurnosti je mogućnost donošenja

pouzdanih odluka

zasnovanih na rezultatima merenja

Nesigurnost: cela grupa nasuprot laboratorijskom uzorku



Uncertainty_Approaches-1

Slide 5

GUM principi u različitim dokumentima

- Prvobitno objavljeni principi:

ISO GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISO 1993 (2nd ed 1995)

- Interpretirani za hemijska merenja:

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000)
Dostupno sa: <http://www.eurachem.org/>

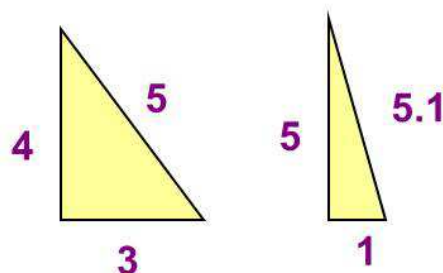
- Predstavljeni sumirani principi i različiti pristupi:

Eurolab Technical Report No 1/2007 Measurement Uncertainty Revisited.
Dostupno sa: <http://www.eurolab.org/>

1. Jasna definicija merene veličine
2. Detaljne specifikacije postupka merenja
3. Detaljan pregled uticaja koji doprinose rezultatu

Nesigurnosti koje se javljaju od slučajnih ili sistematskih uticaja se isto tretiraju, tj. izražavaju se kao standardne nesigurnosti i kombinuju se kao varijanse

Komponenta nesigurnosti je značajna ako je njen doprinos najmanje jedna petina najveće komponente nesigurnosti



1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

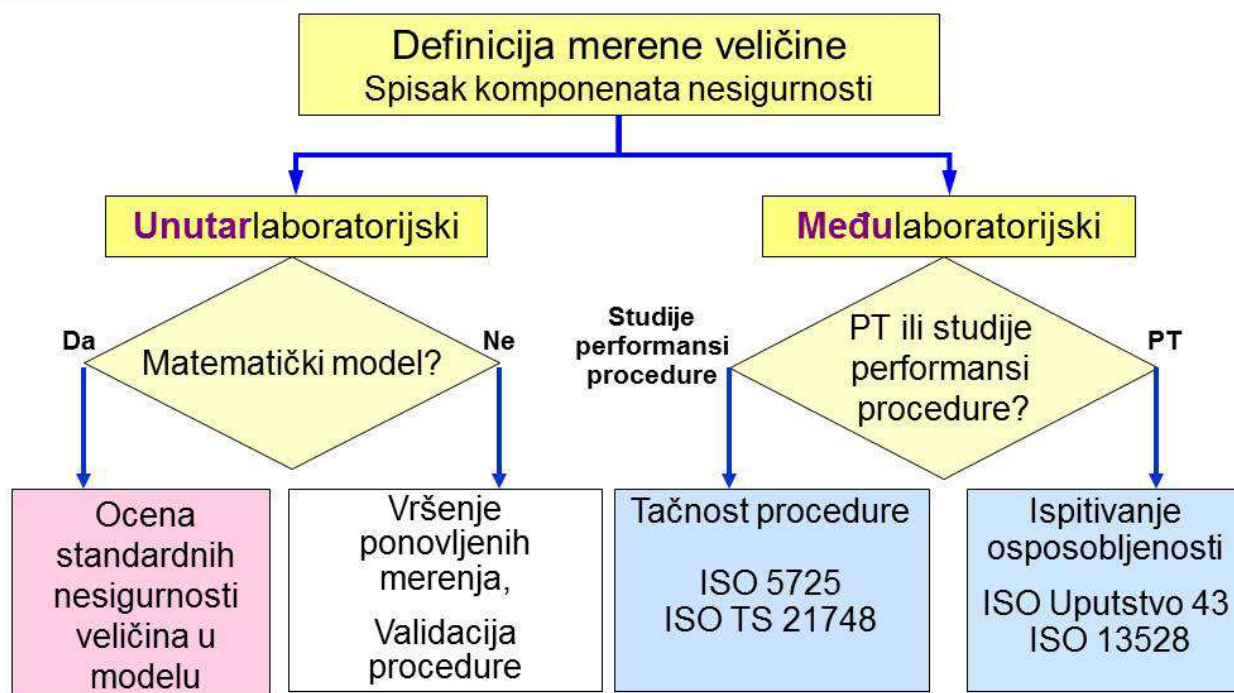
Slide 7

4. Ocena nesigurnosti je sveobuhvatna, uzimajući u obzir sve bitne izvore nesigurnosti rezultata
- Doprinosi nesigurnosti su:
 - eksperimentalno određeni (ocena tipa A, *statističkom analizom niza opažanja*) ili
 - dobijeni iz spoljnih izvora (ocena tipa B, *prethodni eksperimenti, podaci iz literature, informacije proizvođača*)
 - u zavisnosti od dostupnih informacija i svrhe merenja, mogu se koristiti različiti pristupi da bi se uzeli u obzir svi bitni izvori nesigurnosti

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 8



1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 9

- Modelovanje
 - Nesigurnost **pojedinačnog rezultata** merenja može biti dobijena
- Validacija unutar laboratorije
 - Tipična nesigurnost rezultata dobijenih korišćenjem **procedure u laboratoriji**
- Međulaboratorijska validacija
 - Nesigurnost rezultata dobijenih korišćenjem iste **procedure u različitim laboratorijama**

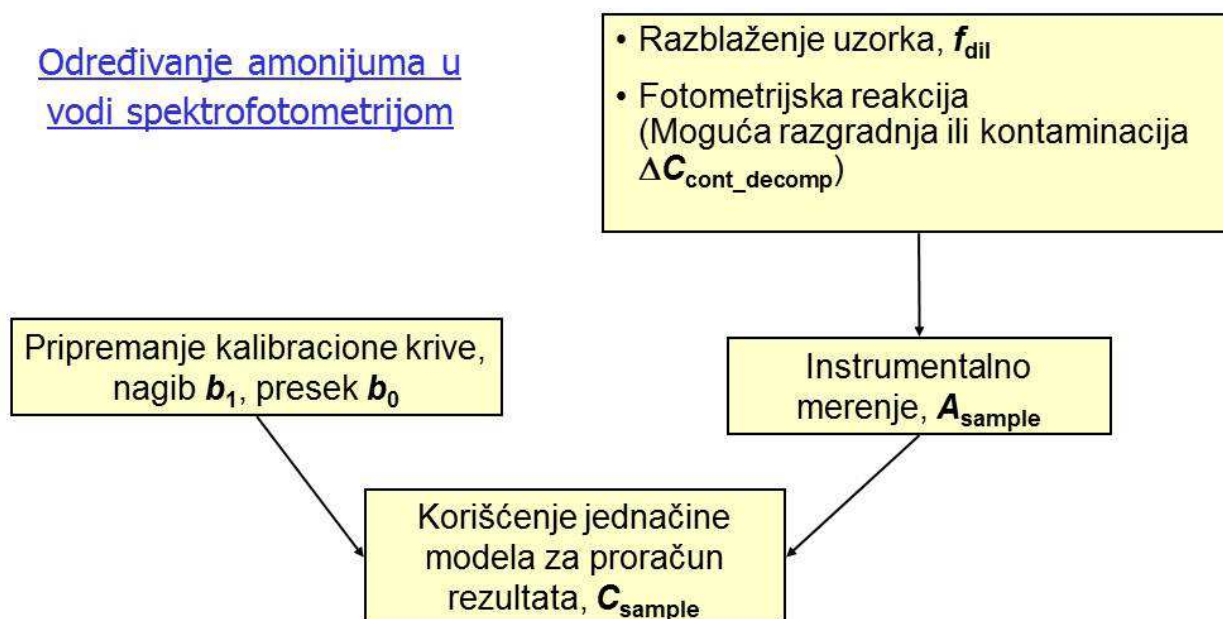
Ove nesigurnosti odnose se na različite situacije

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 10

Određivanje amonijuma u vodi spektrofotometrijom



1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 11

Proces procene merne nesigurnosti

- Definišite merenu veličinu (veličinu namenjenu merenju)
- Identifikujte izvore nesigurnosti
 - Kvantifikujte komponente nesigurnosti
- } Različito za različite pristupe
- Izračunajte kombinovanu standardnu nesigurnost u_c
- Izračunajte proširenu nesigurnost, U

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 12

Merena veličina = veličina namenjena merenju

Primer:

Koncentracija azota u amonijumu izražena kao
 $\text{mg L}^{-1} \text{ N}$ u laboratorijskom uzorku vode
(Označena kao C_{Sample})

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 13

Pristup sa modelovanjem

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 14

- 1* - Definisati merenu veličinu
- 2 – Opisati jednačinu modela (*za postupak merenja*)
- 3* - Identifikovati (sve moguće) izvore nesigurnosti
- 4 – Odrediti vrednosti za ulazne veličine
- 5 – Proceniti standardnu nesigurnost svake ulazne veličine

***Napomena – opšti korak – isti za sve pristupe**

- 6 – Izračunati vrednost merene veličine (korišćenjem jednačine modela)
- 7* - Izračunati kombinovanu standardnu nesigurnost rezultata
- 8* - Izračunati proširenu nesigurnost (sa odabranim k)
- 9* - Ispitati doprinose nesigurnosti

***Napomena – opšti korak – isti za sve pristupe**

Model postupka merenja je funkcionalna zavisnost između ulaznih veličina i izlazne veličine (merene veličine)

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad [\text{GUM 4.1.1}]$$

MODEL merenja predstavlja jednačinu koju koristite za računanje vašeg rezultata (y) !

Uvek je imate

- Jednačina modela:

$$C_{\text{sample}} = \frac{(A_{\text{sample}} - b_0)}{b_1} \times f_{\text{dil}} + \Delta C_{\text{cont_decomp}}$$

- A_{sample} – absorbanca obojenog rastvora dobijenog iz uzorka
- b_1 i b_0 – nagib i odsečak kalibracione prave
- f_{dil} – faktor razblaženja
- $\Delta C_{\text{cont_decomp}}$ – doprinos nesigurnosti usled moguće kontaminacije ili razgradnje

- Uzorkovanje
 - Reprezentativnost uzorka
- Poduzorkovanje i priprema uzorka
 - Nehomogenost uzorka
 - Izdvajanje analizirane supstance iz uzorka nije potpuno
 - Moguća razgradnja analizirane supstance ili fotometrijskog kompleksa
 - Moguće isparavanje analizirane supstance
 - Moguća adsorpcija analizirane supstance
 - Moguća kontaminacija
- Volumetrijske operacije

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 19

- Etaloniranje
 - Referentne vrednosti standardnih rastvora / etalona imaju nesigurnosti
- Merenje
 - Smetnje
 - Ponovljivost instrumenta
 - Pomak instrumentalnih parametara u vremenu

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

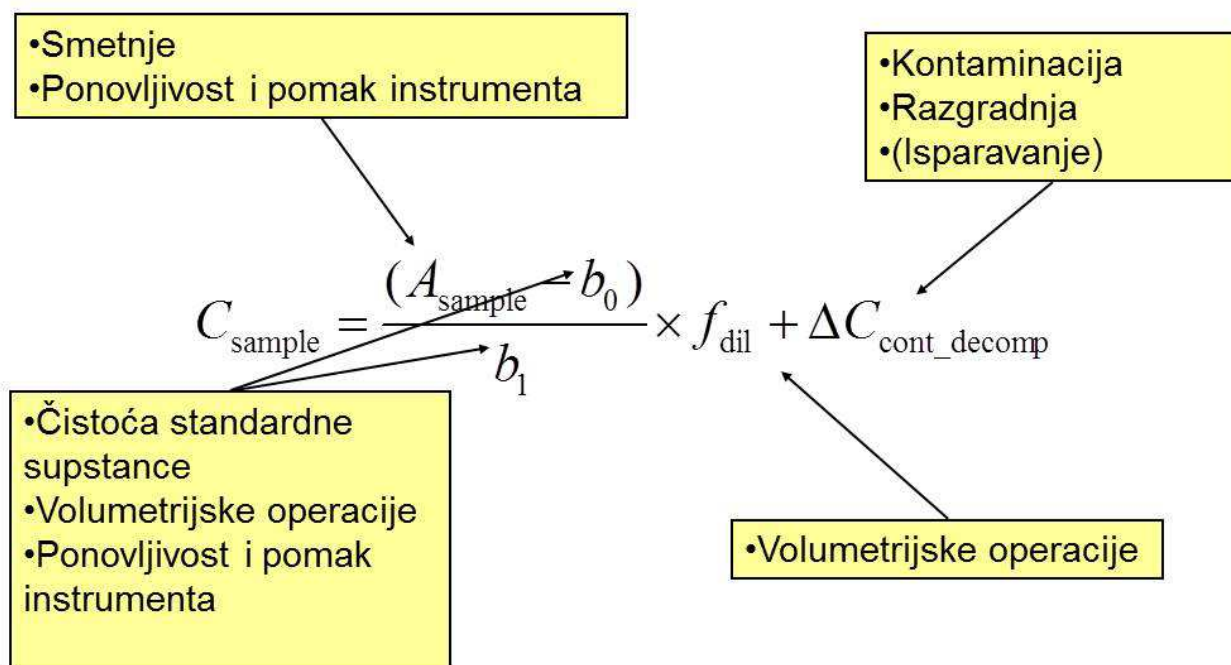
Slide 20

- Svi izvori moraju biti uzeti u obzir
 - Oni koji imaju uticaj moraju biti kvantifikovani
 - To može biti urađeno pojedinačno ili grupisanjem
- Da bi se kvantifikovali izvori nesigurnosti, oni moraju biti povezani sa ulaznim veličinama u modelu
- Ako postoji značajan izvor nesigurnosti koji ne može logički biti povezan ni sa jednom ulaznom veličinom, onda model mora biti izmenjen

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 21

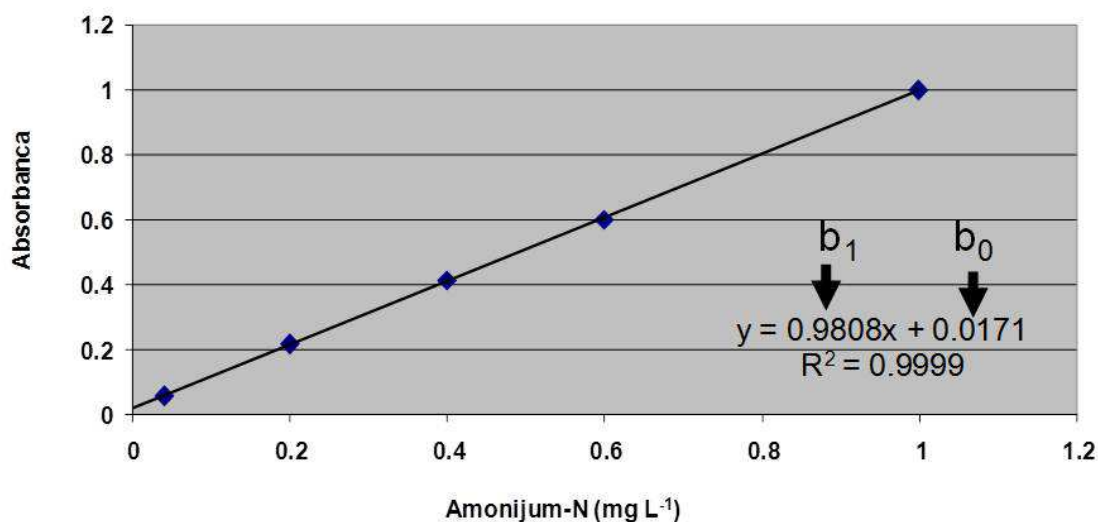


1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 22

Kalibraciona kriva za amonijum



1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 23

Korak 5 – Proceniti standardnu nesigurnost
svake ulazne veličine

Pre kombinovanja, svi doprinosi nesigurnosti moraju biti izraženi /pretvoreni u standardnu nesigurnost

kada su dostupni kao:

- | | |
|---------------------------|----------------------|
| – standardna devijacija: | koristite kao što je |
| – intervali poverenja: | pretvorite |
| – navedeni opseg: | pretvorite |
| – proširene nesigurnosti: | pretvorite |

(Pogledajte prezentaciju “Primenjena statistika”)

Primer sa konkretnim brojčanim podacima se obrađuje u sekciji primera

Korak 6 Izračunati vrednost
 $C_{\text{Sample}} = 0,215 \text{ mg L}^{-1}$

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 24

Kada nema korelacije među ulaznim veličinama **kombinovana standardna nesigurnost** u_c je procenjena kao kvadratni koren kombinovane varijanse prema:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2}$$

gde je

$u_c(y)$ = kombinovana standardna nesigurnost

$u(x_i)$ = standardna nesigurnost svake ulazne veličine

**Može da se uradi u radnoj tabeli
ili korišćenjem specijalizovanog softvera**

Proširena nesigurnost U je dobijena množenjem kombinovane standardne nesigurnosti $u_c(y)$ faktorom obuhvata k

$$U = k \cdot u_c$$

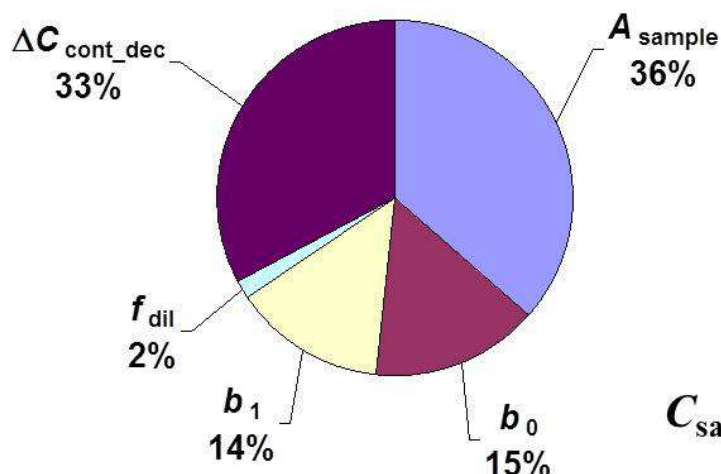
Rezultat je izražen kao:

$$C_{\text{sample}} = (0,215 \pm 0,014) \text{ mg L}^{-1}$$

$$k = 2$$

**Jednako
~ 7 %**

- najbolja procena vrednosti pripisane merenoj veličini je "**y**",
- interval $[y - U, y + U]$ je opseg za koji se može očekivati da obuhvata približno 95% (u slučaju $k = 2$) distribucije vrednosti koje se razumno mogu pripisati merenoj veličini.



Glavni doprinosi :

- Hemijske smetnje
- Kontaminacija
- Razgradnja boje

$$C_{\text{sample}} = (0,215 \pm 0,014) \text{ mg L}^{-1}$$

$k = 2$

**Objašnjenje kako da
procenite doprinose
dato je u sekciji primera**

$$C_{\text{sample}} = \frac{(A_{\text{sample}} - b_0)}{b_1} \times f_{\text{dil}} + \Delta C_{\text{cont_decomp}}$$

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 27

Pristup preko validacije unutar laboratorije

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 28



- Dve grupe doprinosa nesigurnosti se odvojeno kvantifikuju i zatim kombinuju

- U ovom pristupu najznačajnije je:

Pokriti seo spektar efekata koji se sreću tokom tipičnog sprovođenja postupka merenja, ceo opseg očekivanih vrednosti i tipova uzoraka u domenu procedure (u toku postupka treba koristiti podatke iz kontrole kvaliteta npr. ponovljivost, s_r i **reproduktivnost unutar laboratorije, s_{Rw}**)

Proceniti pomenost (ili istinitost)

U svrhu ocene komponente nesigurnosti povezane sa **istinitošću tj. u(bias)** mogu se koristiti overeni referentni materijali (ORM), poređenje sa referentnim procedurama, obogaćivanje i testovi ispitivanja osposobljenosti

- Glavna jednačina:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

Unutarlaboratorijska
reproduktivnost

Nesigurnost procene
laboratorije i pomenosti
procedure

- Važno:** koristite unutarlaboratorijsku reproduktivnost umesto ponovljivosti!

Nordtest Technical Report 537 (2005)

<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

Koraci procesa:

1. Definirati merenu veličinu
2. Kvantifikovati unutarlaboratorijsku reproduktivnost $u(R_w)$
3. Kvantifikovati komponentu nesigurnosti vezanu za procenu istinitosti $u(bias)$
4. Pretvoriti u standardne nesigurnosti $u(x)$
5. Izračunati kombinovanu standardnu nesigurnost u_c
6. Izračunati proširenu nesigurnost U

Nesigurnost iz unutarlaboratorijske reproduktivnosti

- $u(R_w)$ je komponenta nesigurnosti koja uzima u obzir varijacije rezultata u dugom periodu – unutarlaboratorijsku reproduktivnost (s_{Rw})
- Idealno:
 - Ista laboratorija
 - Ista procedura
 - Različiti dani (po mogućstvu u toku 1 godine)
 - Različito osoblje
 - Različite partije reagensa
 - Uzorak sličan ispitnim uzorcima – matriks, koncentracija, homogenost
 - ...

Važno:

Ponovljivost < Unutarlaboratorijska reproduktivnost < Kombinovana nesigurnost

$$s_r < s_{Rw} < u_c$$

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 33

Nesigurnost iz unutarlaboratorijske reproduktivnosti

$u(R_w) = s_{Rw}$ se obično nalazi iz:

- granica upozorenja X karata
 - korišćenjem stabilnog kontrolnog uzorka
- objedinjene standardne devijacije u dugom periodu

Idealno: posebno za različite matrikse i različite koncentracione nivoe!

Analize kontrolnog uzorka moraju da obuhvate ceo analitički proces

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 34

- **Potencijalna pomenost (bias) može biti procenjena:**
 - Iz analiza istih uzoraka korišćenjem referentne procedure
 - Iz analiza overenih referentnih materijala (ORM)
 - Iz eksperimenata sa obogaćivanjem
 - PT podataka
- **Potencijalna pomenost će možda morati da se proceni odvojeno za različite tipove uzoraka i različite koncentracione nivoe**

Idealno: **nekoliko** referentnih materijala, **nekoliko** PT-a, itd. zato što će pomenost u većini slučajeva **varirati** u zavisnosti od matriksa i opsega koncentracija

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 35

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

Ova komponenta
uzima u obzir
nesigurnost **srednje**
pomenosti
rezultata
laboratorije u
odnosu na C_{ref}

Ova komponenta
uzima u obzir
srednju nesigurnost
referentne vrednosti
 C_{ref}

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 36

- Srednje vrednosti dobijaju se pomoću **kvadratnog korena kvadrata srednje vrednosti**:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$$

$$u(C_{ref}) = \sqrt{\frac{\sum u(C_{ref_i})^2}{n}}$$

Ocena pomerivosti i nesigurnost procene pomerivosti, u idealnom slučaju:

- Radi se odvojeno za različite matrikse uzorka**
- Radi se odvojeno za različite koncentracione nivoe**
- Ovakav idealan slučaj teško je ostvarljiv ...

- Primer iz Nordtest Uputstva:
 - Koncentracioni nivo 200 mg/L
 - Korišćene su X-karte i rezultati iz pet ispitivanja osposobljenosti
 - Relativna proširena nesigurnost: **$U = 6.4\%$**

**Ovaj primer se detaljno obrađuje
u sekciji primera**

Nordtest Technical Report 537 (2003)
<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>

- Pravilo palca:
- **Pri niskim koncentracijama (bliskim granici detekcije) koristite apsolutne nesigurnosti**
 - Nesigurnost nije značajno zavisna od nivoa analizirane supstance
- **Pri višim koncentracijama koristite relativne nesigurnosti**
 - Nesigurnost je približno proporcionalna nivou analizirane supstance

Appendix E.4 from Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement,
EURACHEM/CITAC Guide, Second Edition (2000)
Available from : <http://www.eurachem.org/>

Međulaboratorijski pristupi

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 41

Pristup preko međulaboratorijske validacije

- Glavni izvori varijacija u većini slučajeva mogu biti procenjeni međulaboratorijskim ispitivanjima kao što je navedeno u ISO 5725 *Tačnost (istinitost i preciznost) mernih metoda*

- *Osnovna jednačina je sledeća*

$$u_c = s_R \quad U = 2 \cdot u_c$$

s_R je međulaboratorijska reproduktivnost

[ISO/TS 21748]

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 42

- Koriste se podaci iz više laboratorija koje su koristile istu proceduru
- s_R vrednosti se često mogu naći u izveštajima međulaboratorijske validacije ili u standardizovanim procedurama (npr. ISO)
 - Procena nesigurnosti ne uzima u obzir situaciju u aktuelnoj laboratoriji
- Ako je neophodno, s_R se dopunjuje iz podataka o pomećenosti procedure
 - Pomećenost procedure je relativno mala
 - Ispitajte moguću laboratorijsku pomećenost

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 43

- U studijama ispitivanja osposobljenosti laboratorije obično koriste različite postupke merenja
- Standardna devijacija laboratorija učesnika s_{PT} može se koristiti kao **vrlo gruba početna procena** kombinovane nesigurnosti u_c
 - Primenljivo je samo ako laboratorije koriste istu proceduru
- Korišćenje pristupa preko ispitivanja osposobljenosti generalno nije preporučljivo

1 March 2009

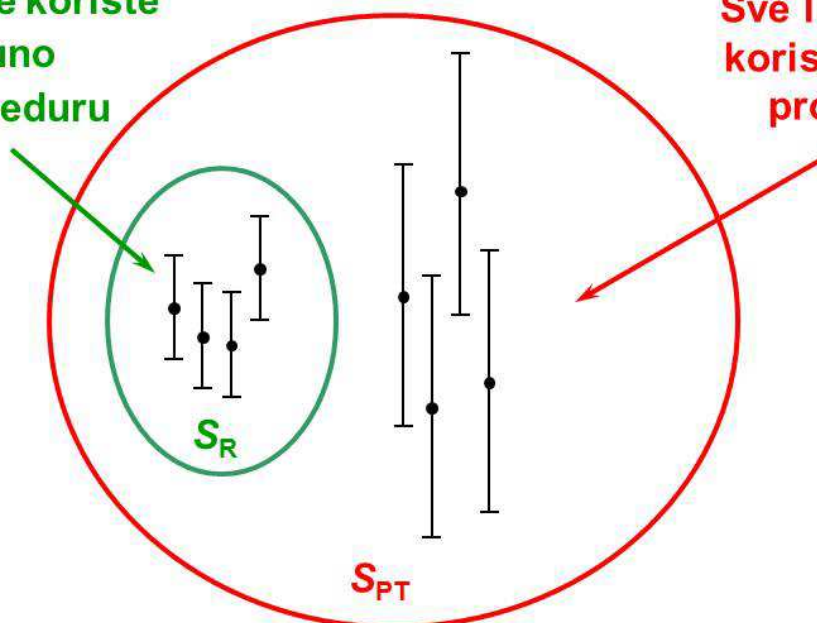
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty Approaches-1

Slide 44

Laboratorije koriste
potpuno
istu proceduru

Sve laboratorije
koriste različite
procedure



1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 45

Modelovanje

- Iskusne laboratorije
 - Obično je potreban dodatni rad
 - Podrazumeva suštinsko poznavanje
- Opasnost od manje ocene nesigurnosti
- Podstiče **razmišljanje**, cenjeno u **obučavanju**

Validacija unutar laboratorije

- Rutinske laboratorije
 - Potrebno je dosta podataka
 - Treba **manje dodatnog rada**
- Realne procene nesigurnosti
- Manji značaj obuke nego kod modelovanja

Međulaboratorijska validacija

- Zahteva minimalni trud ili znanje
- Grube procene nesigurnosti

PT pristup

- Zahteva minimalni trud ili znanje
- Vrlo grube procene nesigurnosti
- Trebalo bi da se koristi samo kao prva aproksimacija

1 March 2009
© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 46

**GUM
principi**

Amonijum u svežoj vodi – niski nivoi $0,2 \text{ mg L}^{-1}$
Prema ISO 7150-1 ili EN-ISO 11732

Na osnovu ...

Modelovanja

Validacije
unutar
laboratorije

Međulaboratorijskih
podataka

Ispitivanja
osposobljenosti

$\approx 7 \% (*)$

$\approx 7 \% (**)$

$\approx 16 \% (**)$

$18 - 22 \% (**)$

(*) Proširena nesigurnost sa sveobuhvatnom analizom izvora nesigurnosti

() Tipične vrednosti proširene nesigurnosti**

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 47

Problemi sa modelovanjem primenjenim na
hemijska merenja

- Često ih nije lako modelovati
- Definisanje merene veličine može biti komplikovano
- Doprinosi nesigurnosti nije lako kvantifikovati

Zato što:

- Je često komplikovano izdvojiti analiziranu supstancu iz matriksa
- Postoje smetnje od drugih komponenata uzorka
- Postoji nehomogenost uzorka

**Neuspevanje da se pravilno uzmu u obzir svi
izvori nesigurnosti dovodi do niže ocene
nesigurnosti!**

1 March 2009

© European Communities, 2003-2009

Uncertainty_Approaches-1

Slide 48

Zaključci: Koji pristup ćete izabrati zavisi
od toga šta vam je na raspolaganju

- Ako imate
 - Kompetentnosti i vremena
 - Podatke za sve bitne uticajne veličine
 - Koristite pristup sa modelovanjem
- Ako imate
 - Podatke iz kontrole kvaliteta i rezultate iz procene pomenosti (referentne procedure, ORM, PT, obogaćivanje)
 - Koristite pristup pomoću validacije unutar laboratorije
- Ako koristite potpuno standardizovanu proceduru u okviru njenog domena i imate kompetentno osoblje
 - Koristite pristup preko međulaboratorijske validacije

1) Pitanja ?

2) Ocena prezentacije

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2009

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.



Statistika za Analizno kemijo I del

© European Communities, 2003-2010



Vsebina I

Vsebina TrainMiC predstavitev o statistiki :

1. del:

- Statistika ponovitev meritev
- Statistika za ovrednotenje merilne negotovosti
- Testi signifikantnosti
- Podajanje merilnih rezultatov

** Prevod še ni usklajen*

2. del :

- Kalibracijske metode: regresija in korelacija
- Linearna regresija
- Alfa in beta napake
- Meja zaznavnosti
- Anova - enostranska

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 3

Pregled

- Statistika ponovitev meritev
 - Normalna porazdelitev
 - Izračun najbolj običajnih statističnih parametrov
- Statistika za ovrednotenje merilne negotovosti
- Testi signifikantnosti
 - Ali se rezultat statistično razlikuje?
- Podajanje merilnih rezultatov
 - Število signifikantnih mest
 - Zaokroževanje rezultatov

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 4

Statistika ponovitev meritev

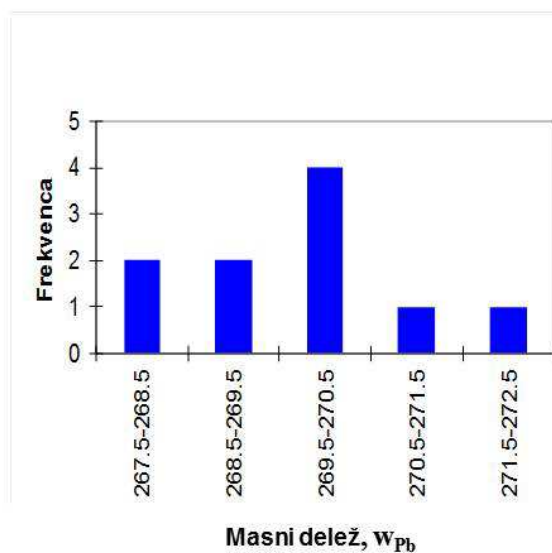
10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 5

Frekvenčna porazdelitev

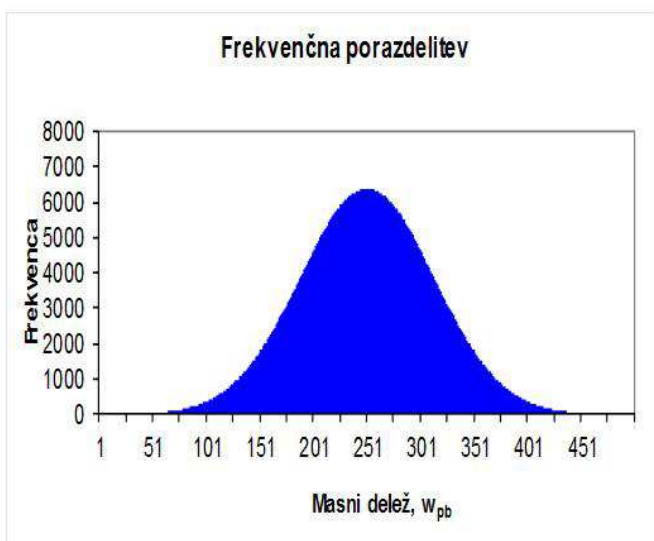
Masni delež - vsebnost Pb v vinu (ng g ⁻¹)	
271,4	268,4
267,8	269,6
268,7	272,5
269,5	270,1
269,6	268,6



10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 6



Različni izvori prispevajo k rezultatom meritev

V praksi lahko privzamemo, da so vse meritve normalno porazdeljene

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 7

© European Communities, 2003 - 2010

Normalna porazdelitev, imenovana tudi **Gaussova porazdelitev** je **zvezna verjetnostna porazdelitev** in jo lahko aproksimiramo s krivuljo, imenovano “*normalna porazdelitvena funkcija*”

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Funkcijo lahko opišemo z μ (aritmetično povprečje populacije) in σ (standardni odmik populacije)

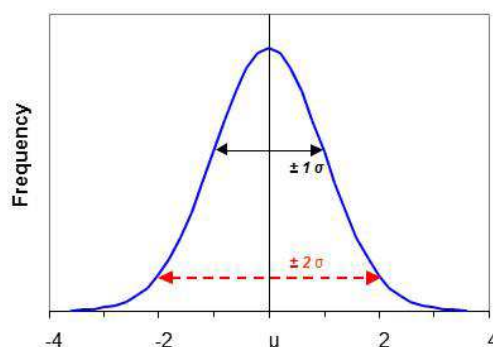
σ karakterizira razpršenost vrednosti

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 8

© European Communities, 2003 - 2010



Populacija: vsi možni podatki so razpoložljivi, μ in σ lahko izračunamo

Vzorec: znan je samo podvzorec populacije, x in s lahko določimo kot oceno μ in σ

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 9

© European Communities, 2003 - 2010

Porazdelitev ponovitev meritev

Za niz n vrednosti x_i

Standardni odmik

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Povprečna vrednost

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i)$$

Standardni odmik povprečja

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}}$$

Varianca

$$V(x_i) = s^2(x_i)$$

Relativni standardni odmik ali koeficient variacije

$$RSD = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \text{ or } RSD (\%) = CV \% = \frac{s(x_i)}{\bar{x}} \cdot 100$$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 10

© European Communities, 2003 - 2010

Instrument

Merjeni rezultati (x_i)

$$\bar{x}_i = 5.65$$

povprečna vrednost

$$s(x_i) = 0.74$$

standardni odkik

$$s(\bar{x}_i) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} = 0.17$$

standardni odkik
povprečja

$$n = 20$$

$$\nu = 19$$

5.70
5.94
5.82
5.80
5.08
6.73
6.30
4.92
5.75
5.32
6.82
5.79
5.80
3.66
5.04
5.51
6.46
6.28
5.46
4.74

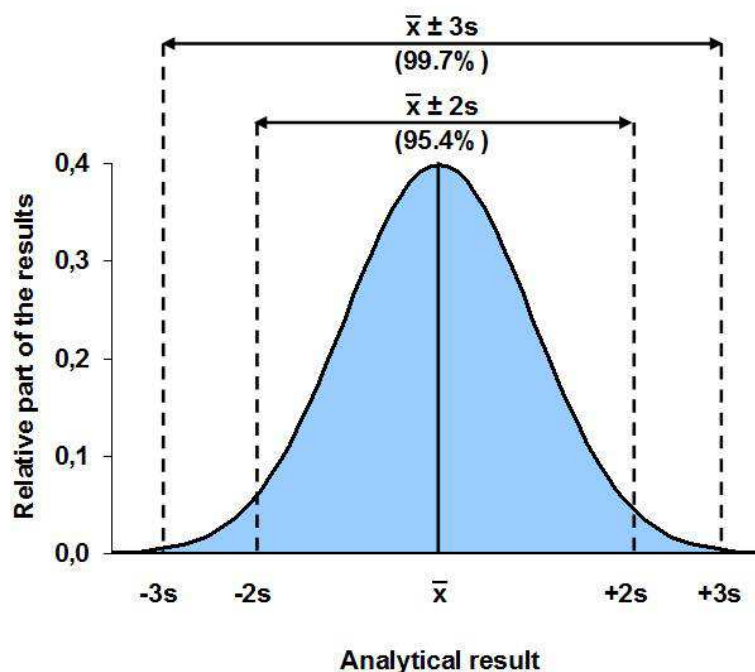
10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 11

$\bar{x} \pm 1s$	68 %
$\bar{x} \pm 2s$	95.4 %
$\bar{x} \pm 3s$	99.7 %



10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 12

Statistika za ovrednotenje merilne negotovosti

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 13

© European Communities, 2003 - 2010

Kombinirana in razširjena negotovost po GUM

Kadar ni korelacije med vhodnimi veličinami, se **kombinirana standardna negotovost** ovrednoti kot kvadratni koren kombinirane variance v skladu z **zakonom o širjenju negotovosti**:

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

Razširjeno negotovost - U , izračunamo z množenjem kombinirane standardne negotovosti s faktorjem pokritja **k** :

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

Običajno je $k = 2$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 14

© European Communities, 2003 - 2010

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$u_c^2(Y) = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

$$u_c(Y) = \sqrt{\left[\frac{\partial Y}{\partial x_1} u(x_1) \right]^2 + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_2} u(x_2) \right]^2 + \dots + \left[\frac{\partial Y}{\partial x_n} u(x_n) \right]^2}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 15

Zakon o "širjenju negotovosti" -
primeri

$$\begin{array}{l} Y = (x_1 + x_2) \\ Y = (x_1 - x_2) \end{array} \Rightarrow u(y) = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$

$$\begin{array}{l} Y = (x_1 \cdot x_2) \\ Y = (x_1 / x_2) \end{array} \Rightarrow \frac{u(y)}{Y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2}$$

$$\begin{array}{l} Y = (x_1 \cdot x_2) \pm x_3 \\ Y = (x_1 / x_2) \pm x_3 \end{array} \Rightarrow u(y) = \sqrt{\left(x_1 \cdot x_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2} \right)^2} \right)^2 + u(x_3)^2}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 16

Tip A ovrednotenja negotovosti :

statistična analiza serije meritev.

Tip A ovrednotenja negotovosti temelji na eksperimentih kvantitativnega določanja standardnega odmika merjenih vrednosti

Standardna negotovost = Standardni odmik

Tip B ovrednotenje negotovosti :

z drugimi načini, ne s statistično analizo

(predhodni eksperimenti, literaturni podatki, informacije [GUM, 2008] proizvajalca, ugotovitve ekspertov)

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 17

© European Communities, 2003 - 2010

Podajanje rezultatov

Posamezni prispevki morajo biti pretvorjeni/izraženi kot standardna negotovost preden jih združujemo

če so na voljo kot:

- | | |
|------------------------------------|------------------|
| – standardni odmik : | uporabiti kot je |
| – določeno območje in porazdelitev | pretvoriti |
| – interval zaupanja: | pretvoriti |
| – razširjena negotovost: | pretvoriti |

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 18

© European Communities, 2003 - 2010

Vrednost leži med mejami

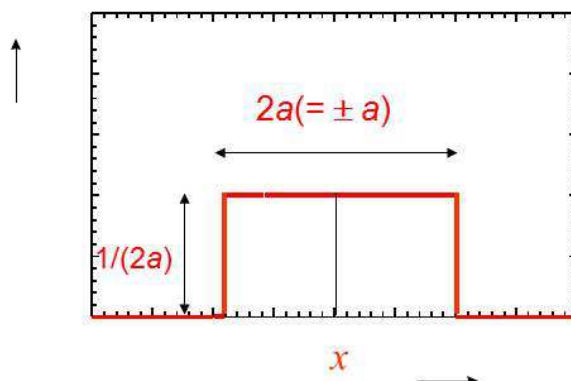
$$a_- \dots a_+$$

Pričakujemo

$$y = x \pm a$$

Ocenjeni standardni odklik:

$$s = u(x) = a / \sqrt{3}$$



Lahko privzamemo, da je enako verjetno, da leži vrednost kjerkoli v intervalu

Primer pravokotne porazdelitve

Certifikati ali druge specifikacije podajo meje, kjer vrednost leži, brez podajanja intervala zaupanja.

“je enako verjetno, da leži vrednost kjerkoli v tem območju”

Pravokotno porazdelitev običajno opišemo z izrazi povprečna vrednost in območje ($\pm a$)

Primer:

Koncentracija kalibracijske standardne raztopine je podana kot $(1000 \pm 2) \text{ mg L}^{-1}$. Privzamemo pravokotno porazdelitev – standardna negotovost je :

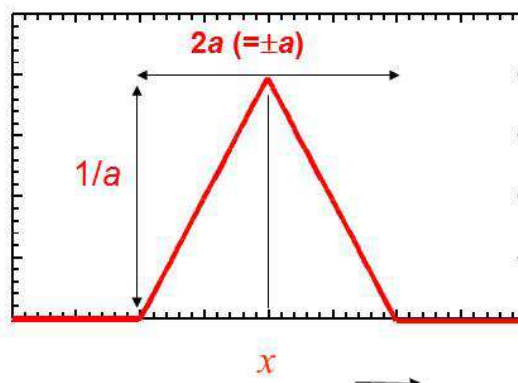
$$u(x) = a / \sqrt{3} = 2 / \sqrt{3} = 1.16 \text{ mg L}^{-1}$$

Porazdelitev uporabimo, ko predvidevamo, da so vrednosti blizu centra območja verjetnejše kot blizu mej

$$y = x \pm a$$

Ocenjeni standardni odmik:

$$s = u(x) = a / \sqrt{6}$$



10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 21

Primer trikotne porazdelitve

Vrednosti blizu nominalne vrednosti so verjetnejše kot vrednosti blizu mej

Primer (steklovina)

Proizvajec navaja, da je volumen bučke
(100 ± 0,1) mL at T = 20 °C.

Nominalne vrednosti so najverjetnejše!

Če privzamemo trikotno porazdelitev, je standardna negotovost:

$$u(x) = a / \sqrt{6} = 0.1 / \sqrt{6} = 0.04 \text{ mL}$$

Kadar smo v dvomih, uporabimo pravokotno porazdelitev

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 22

Posamezni merjeni rezultati so porazdeljeni okoli povprečne vrednosti

Za oceno povprečne vrednosti (μ) leži v Intervalu zaupanja(CI), z verjetnostjo $(1-\alpha)$, ima "n-1" prostostnih stopenj:
(kjer je n = število ponovitev meritev)

$$95 \% \text{ CI} = t_{(0.05, n-1)} \cdot s / \sqrt{n}$$

Za pretvorbo CI v standardno negotovost delimo z $t_{(0.05, n-1)}$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 23

t -porazdelitev
(Studentova t -porazdelitev)

Porazdelitev verjetnosti se uporablja, če je populacija normalno porazdeljena, velikost vzorca pa majhna

Če je povprečje \bar{x} in $s(x_i)$ standardni odmik

Imamo t porazdelitev z $v = n - 1$ prostostnimi stopnjami.

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s(x_i) / \sqrt{n}}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 24

Statistični testi

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 25

Statistični testi- pregled

Odločitev o nivoju zaupanja populacije temelji na opazovanjih vzorca, vzetega iz populacije

Testi pokrivajo :

- t test
 - Testiranje signifikantnosti razlike med 1) povprečji in referenčno vrednostjo 2) dva niza meritev (razlika med dvema povprečjema) ali 3) razlika med pari meritev
- F test
 - Testiranje signifikantnosti razlike med razpršenostjo dveh nizov podatkov (razlika med standardnimi odmiki - s)

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

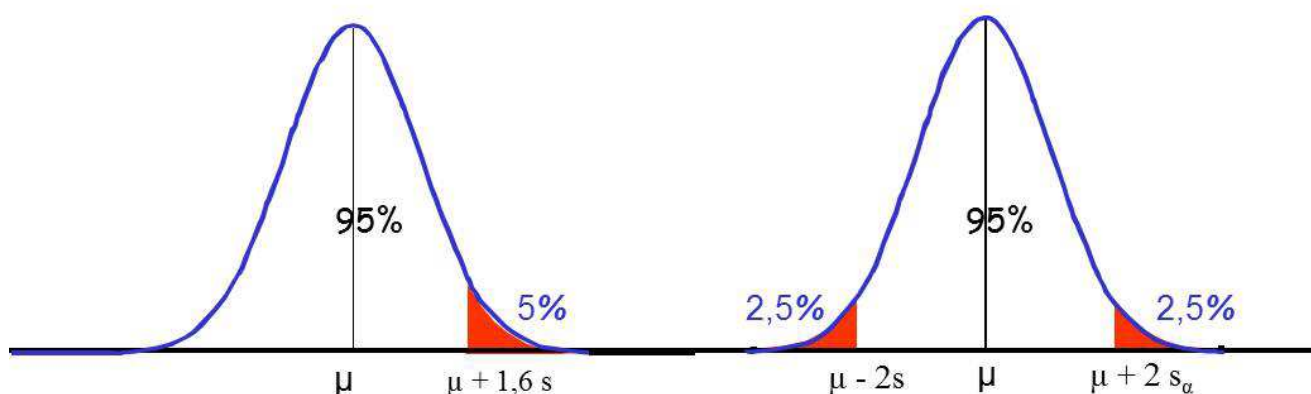
Slide 26

Enostranski

- ☐ Verjetnost, da je x i manjši kot $\mu + 1,6 s$
☒ Verjetnost, da je x i večji kot $\mu + 1,6 s$

Obojestranski

- ☐ Verjetnost, da je x znotraj območja $\mu \pm 2s$
☒ Verjetnost, da je x izven območja $\mu \pm 2s$



10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 27

Statistični testi - 8 korakov

1. Oblikujte vprašanje
2. Izberite test
3. Odločitev za eno ali obojestranski test
4. Izberite nivo zaupanja
5. Definirajte ničelno in alternativno hipotezo
6. Določite kritično vrednost
7. Ovrednotite statistični test z uporabo ustreznih enačb
8. Odločitve in zaključki

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 28

1. Oblikujte vprašanje
2. Izberite test
3. Odločitev za eno ali obojestranski test
4. Izberite nivo zaupanja

Nivo zaupanja je povezan z verjetnostjo

V večini primerov je 95%ni nivo zaupanja najprimernejši, kar odgovarja nivoju signifikantnosti 0,05.

Na 95%nem nivoju zaupanja je 5%na verjetnost, da sprejmemo napačno odločitev in zavrremo ničelno hipotezo, ko je ta pravilna.

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 29

5. Definirajte ničelno in alternativno hipotezo

Ničelna hipoteza H_0

- Izraz ničelna pomeni, da ni razlike med opazovano in znano vrednostjo, razen tiste, ki jo lahko pripišemo slučajni variaciji ($\mu = x$)

Alternativna hipoteza H_1

- Nasprotno ničelni hipotezi - obstaja razlika ($\mu \neq x$), kjer je x povprečje, μ pa je prava vrednost

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 30

H_0 "Povprečje je enako vrednosti" $\mu = x_0$

H_1 "Povprečje je manjše od dane vrednosti" $\mu < x_0$

enostranski test

H_0 "Povprečje je enako vrednosti" $\mu = x_0$

H_1 "Povprečje je večje od dane vrednosti" $\mu > x_0$

enostranski test

H_0 "Povprečje je enako vrednosti" $\mu = x_0$

H_1 "Povprečje se razlikuje od dane vrednosti" $\mu \neq x_0$

obojestranski test

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 31

6. Določite kritično vrednost

- Kritična vrednost za testiranje hipoteze je meja, kjer se vzorec primerja s statističnim testom za odločanje ali sprejmemo ali zavrnilo ničelno hipotezo
- Kritična vrednost katerekoli hipoteze je podana z:
 - *Zahtevanim nivojem signifikantnosti*
 - *Prostostnimi stopnjami*
 - *Ali je test eno ali obojestranski*
- Kritične vrednosti poiščemo v tabelah (tudi v Excelu)

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 32

7. Ovrednotite statistični test z uporabo ustreznih enačb

8. Odločitve in zaključki

izračunani statistični test < kritične vrednosti

- Ni signifikantne razlike na izbranem nivoju zaupanja (pri danih eksperimentalnih pogojih)

izračunani statistični test > kritične vrednosti

- Je signifikantna razlika na izbranem nivoju zaupanja (pri danih eksperimentalnih pogojih)

*Test signifikantnosti pokaže ali obstaja dovolj dokazov da **NİČELNE HIPOTEZE** na izbranem nivoju zaupanja ne potrdimo.*

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 33

Kritična vrednost

- Kritično vrednost za t in F test poiščemo v tabelah in z Excelom

Vsak test signifikantnosti ima niz kritičnih vrednosti!

- Vrsta testa signifikantnosti: eno ali obojestranski t-test, t-test parov ali F- test
- eno ali obojestranski test
- Prostostne stopnje
- Nivo zaupanja

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 34

Primerjava eksperimentalnega povprečja z referenčno vrednostjo ali nominalno vrednostjo

$$t_{izr.} = (\bar{x} - x_0) / \frac{s}{\sqrt{n}}$$

s je standardni odmik vzorca, n velikost vzorca, \bar{x} povprečje vzorca, x_0 privzeta vrednost

t_{krit} vrednost za $\alpha = 0.05$ in prostostno stopnjo $\nu = n - 1$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 35

© European Communities, 2003 - 2010

Dva vzorca t -test

Primerjava dveh eksperimentalnih povprečij, ko dva vzorca pripadata populaciji, kjer se standardna odmika signifikatno ne razlikujeta

$$t_{izr.} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

$$s_{skupni}^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 + n_2 - 2)}$$

kjer je s_{skupni} skupni standardni odmik, n je velikost vzorca, \bar{x}_1 povprečji, prostostne stopnje $\nu = n_1 + n_2 - 2$

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 36

© European Communities, 2003 - 2010

Primerjava dveh eksperimentalnih povprečij, ko dva vzorca pripadata isti populaciji z različnima standardnima odklikoma:

$$t_{\text{izr.}} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{\sqrt{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}}$$

Prostostne stopnje ν za tabelarično vrednost $t_{\text{kritični}}$ izračunamo:

$$\nu = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}{\left(\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}\right)}$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 37

t -test parov meritev-
princip

- Za merjenje več različnih vzorcev uporabimo dva analiza postopka in primerjamo rezultate
- t -vrednost izračunamo po enačbi :

$$t_{\text{izr.}} = \frac{\bar{d}_{\text{razlika}}}{s_{\text{razlika}} / \sqrt{n}}$$

kjer je \bar{d}_{razlika} in s_{razlika} povprečje in standardni odklik d_i

d_i je razlika med paroma vrednosti

- Kritično t -vrednost poiščemo v t -tabeli na izbranem nivoju zaupanja in pri $n-1$ prostostnih stopnjah

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 38

F test ugotavlja, če obstaja signifikantna razlika med variancami

- F test proučuje razmerje dveh varianc vzorca, to je razmerje kvadratov standardnih odklikov, s_1^2/s_2^2 .
- Odgovor na vprašanje: ali je razpršenost različna, to je, ali dva niza podatkov izhajata iz dveh ločenih populacij?

Primerjava ima lahko dve obliki :

1. Ali je natančnost postopka A večja od natančnosti postopka B (enostranski test) ?
2. Ali se natančnost postopka A signifikantno razlikuje od natančnosti postopka B (obojestranski test) ?

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 39

- F-vrednost izračunamo po enačbi:

$$F_{izr.} = s_1^2/s_2^2, \text{ kjer je } s_1^2 > s_2^2$$

Razmerje primerjamo z $F_{\text{kritični}}$ vrednostjo iz tabel:

- $F_{\text{kritični}}$ za α in ustrezno ν_1, ν_2 (enostranski test)
- $F_{\text{kritični}}$ for $\alpha/2$ in ustrezno ν_1, ν_2 (obojestranski test)
- Če je $F_{\text{izračunan}} < F_{\text{kritični}}$ se variance s_1^2 in s_2^2 signifikantno ne razlikujejo na danem intervalu zaupanja
- Če je $F_{\text{izračunan}} > F_{\text{kritični}}$ se varianci s_1^2 in s_2^2 signifikantno razlikujeta na danem intervalu zaupanja
- $F_{\text{kritični}}$ temelji na dveh vrednostih prostostnih stopenj :

$$\nu_1 = n_1 - 1 \text{ in } \nu_2 = n_2 - 1$$

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 40

Podajanje rezultatov meritev

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 41

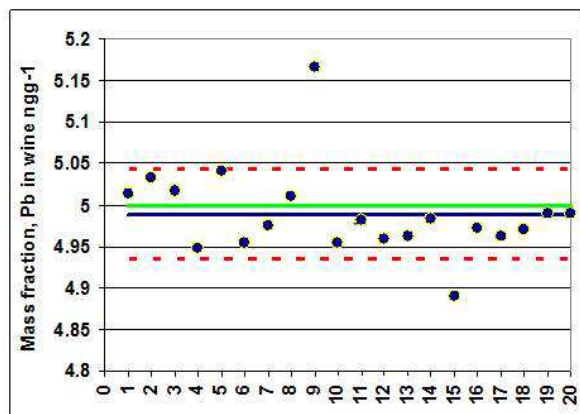
Podajanje rezultatov

- Zavrnitev ubežnikov
- Signifikantne številke
- Zaokrožanje rezultatov
- Podajanje z razširjeno negotovostjo

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 42



Podatki

1	5,01
2	5,03
3	5,02
4	4,95
5	5,04
6	4,96
7	4,97
8	5,01
9	4,97
10	4,96
11	4,98
12	4,95
13	4,96
14	4,98
15	4,89
16	5,16
17	4,96
18	4,97
19	4,98
20	4,99

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 43

- Rezultat se nerazločljivo razlikuje od ostalih v nizu meritev
- Če želimo uporabiti Grubbsov test za ubežnike, to je testirati H_0 : vse meritve izvirajo iz iste populacije,
- Izračunamo G

$$G_{izr.} = |x_i - \bar{x}| / s$$

Kjer je x_i sumljiva vrednost in s standardni odmik \bar{x} izračunamo z vključeno sumljivo vrednostjo

- Če je $G_{izr.} > G_{kritični}$, lahko sumljivo vrednost izločimo
- *Izločitev samo na osnovi statistike je vedno vprašljiva!!!*

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 44

- Vse neničelne številke so signifikantne – **1,234 g ima 4 signifikantne številke**
- Ničle med neničelnimi številkami so signifikantne - **1002 kg ima 4 signifikantne številke**
- Vodilne ničle na levi od prve neničelne številke niso signifikantne – **0,01°C ima samo 1 signifikantno številko**
- Sledilne ničle, ki so obenem na desni strani decimalne vejice v številu, so signifikantne - **0,0230 mL ima 3 signifikantne številke**

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 45

Splošno podajanje rezultatov meritev: $(201 \pm 26) \text{ ng g}^{-1}$

Število decimalnih mest v rezultatu je število mest, ki so znana z določeno stopnjo verjetnosti.

Med računanjem obdržimo vsa decimalna mesta

10 July 2010

© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 46

- "Zadostuje, da podajamo $u_c(y)$ in U na dve signifikantni številki, čeprav je v nekaterih primerih potrebno zadržati dodatno signifikantno številko, da se izognemo napaki pri zaokroževanju v posameznih izračunih"

(GUM 7.2.6)

**U in x ($y = x \pm U$) naj imata isto število decimalnih mest
Zaokrožimo končni rezultat, ko smo izračunali merilno negotovost.**

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 47

© European Communities, 2003 - 2010

Podajanje rezultatov z merilno negotovostjo?

Rezultat lahko podamo:

$$w_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$$

Kaj pa je lahko
4,2 ?

- Standardni odmik?
- Pravokotna porazdelitev negotovosti?
- Trikotna porazdelitev negotovosti?
- Interval zaupanja brez določene prostostne stopnje?
- Interval zaupanja z določeno prostostno stopnjo?
- Kombinirana negotovost? u_c
- Razširjena negotovost? U ; Je " k " določen?

Če je $w_{Cd} = (21,4 \pm 4,2) \text{ mg kg}^{-1}$ ($k=2$), je 4,2 razširjena negotovost

10 July 2010

Statistics - 3.5

Slide 48

© European Communities, 2003 - 2010

S številkami lahko dokažemo vse in nasprotno od vsega!

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 49

1) Vprašanja ?

2) Ocena modula ?

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 50

Copyright notice
© European Communities, 2003-2010

Reproduction or translation of any part of this work without permission from the European Communities is unlawful. Prior permission must be obtained for the reproduction or use of any part of this work. Requests for permission or further information should be addressed to the JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

10 July 2010
© European Communities, 2003 - 2010

Statistics - 3.5

Slide 51

Statistika za analizno kemijo II del

© European Communities, 2003- 2011

Namen

Spoznavati udeležence z uporabno statistiko, pomagati pri pravilnem načrtovanju in izvedbi eksperimentov in izluščiti čim več informacij iz rezultatov

- regresija and korelacija
- α in β napake
- meja zaznavanja
- kontrolne karte
- analiza varianc (ANOVA)

28 January 2011
© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 3

Regresija in korelacija

28 January 2011
© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 4

- je statistično merilo s katerim si prizadevamo poiskati zvezo med odvisno spremenljivko (običajno označeno z Y) in serijo drugih spremenljivk X (znano kot neodvisna spremenljivka).
- **regresijska enačba** pokaže naravo zveze med dvema (ali večimi) spremenljivkami in obseg s katerim lahko predvidevamo velikost nekaterih spremenljivk s poznavanjem drugih ali obseg s katerim so nekatere spremenljivke povezane z drugimi.
- Ta zveza je običajno premica (linearna regresija) ki najbolje opiše posamezne umeritvene točke (**regresijska premica**).

28 January 2011

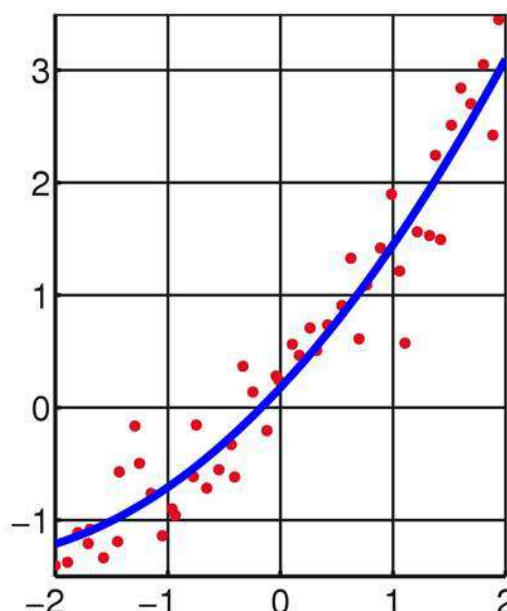
Statistics 2 - 2.1

Slide 5

© European Communities, 2003 - 2011

Regresijska analiza

- **Regresijska analiza** je statistično orodje za proučevanje zveze med spremenljivkami.
- **Regresijska analiza** je proces priprave matematičnega modela ali funkcije, ki se lahko uporabi za napovedovanje ali določanje ene spremenljivke s pomočjo druge ali večih drugih spremenljivk.



28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 6

© European Communities, 2003 - 2011

- korelacija opisuje stopnjo s katero sta dve spremenljivki povezani. Spremenljivke niso označene kot odvisne ali neodvisne.
- korelacija ne podaja najboljših premic .
- korelacijski koeficient (r) tako pokaže koliko se ena spremenljivka spremeni, ko se spremeni druga spremenljivka.
- regresija pove več kot korelacija, z dodatno možnostjo napovedovanja.

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 7

© European Communities, 2003 - 2011

linearna regresija

28 January 2011

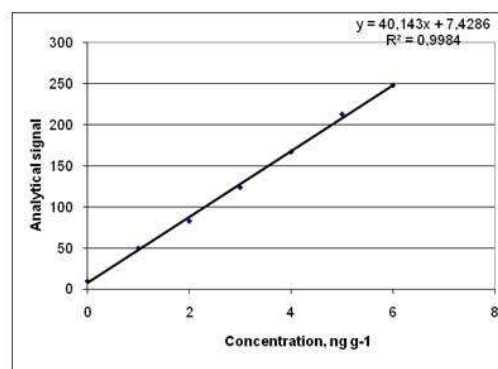
Statistics 2 - 2.1

Slide 8

© European Communities, 2003 - 2011

- enostavna linearna regresija omogoča najti linearno zvezo med odgovorno spremenljivko in možno napovedano spremenljivko z metodo najmanjših kvadratov.
- Enačba linearne regresije se običajno napiše $Y = bx + a + e$
 - Y je odvisna spremenljivka
 - a je odsek
 - b je naklon ali regresijski koeficient
 - x je neodvisna spremenljivka
 - r je korelacijski koeficient;
 - e je oznaka za napako

linearna regresija (1)



Za dano koncentracijo x , izračunane napovedane vrednosti y pokažejo kako blizu pravi vrednosti so ocenjene vrednosti.

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 9

linearna regresija (2)

- regresijske parametre za model premice ($Y = a + bx$) izračunamo z metodo najmanjših kvadratov. Metoda (minimizira vsoto kvadratov odstopanj od premice).
- predpostavke regresije:
- Y je **linearno povezana z** x oziroma je transformacija x
 - Odstopanja od regresijske premice (**ostanki**) imajo **normalno porazdelitev**
 - Odstopanja od regresijske premice (**ostanki**) imajo **konstantno varianco**

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 10

- metoda najmanjših kvadratov je tehnika za prileganje premice skozi niz točk na način, da je vsota kvadratov vertikalne razdalje opazovanih točk od premice minimalna
- Najboljše ujemanje v smislu metode najmanjših kvadratov minimizira vsoto kvadratov ostankov, **ostanek** pa je razlika med opazovano vrednostjo in vrednostjo dobljeno z modelom.

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 11

© European Communities, 2003 - 2011

Metodo najmanjših kvadratov lahko interpretiramo kot metodo prileganja podatkov premici.

Najboljše ujemanje v smislu metode najmanjših kvadratov minimizira vsoto kvadratov ostankov

Regresijska premica Y na x izračunana po tem principu mora iti skozi centroid vseh točk (x, y)

Kjer je \bar{x} povprečje x vrednosti, \bar{y} povprečje y vrednosti

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 12

© European Communities, 2003 - 2011

korelacijski koeficient (r) je podan kot merilo stopnje ujemanja med dvema spremenljivkama (sprememba v x povzroči predvidljivo spremembo v Y):

$$r = \frac{\sum \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sqrt{\{[\sum (x_i - \bar{x})^2][\sum (y_i - \bar{y})^2]\}}}$$

$$-1 \leq r \leq 1$$

r^2 je razmerje skupne variance (s^2) Y , ki jo lahko razložimo z linearno regresijo Y na x .

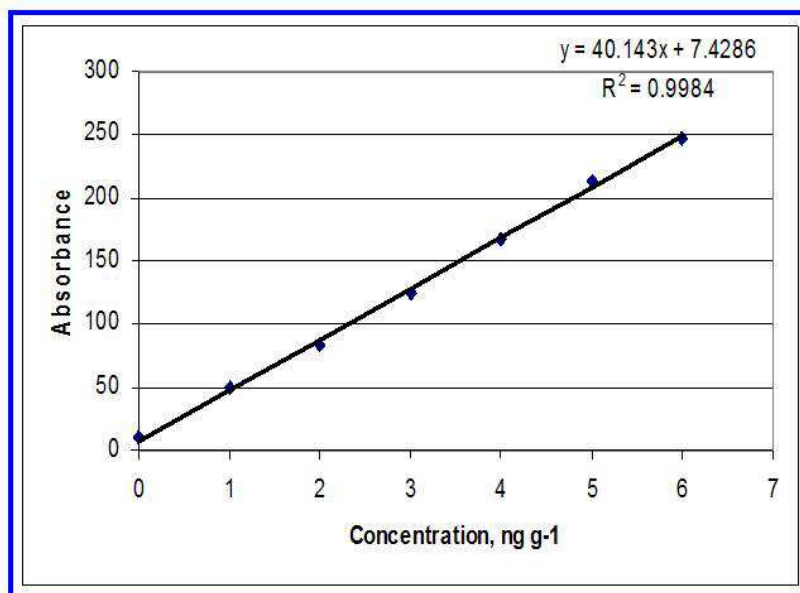
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 13

© European Communities, 2003 - 2011

Excel



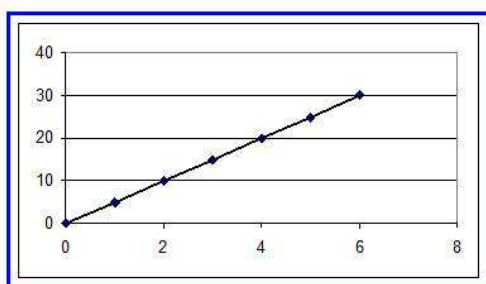
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

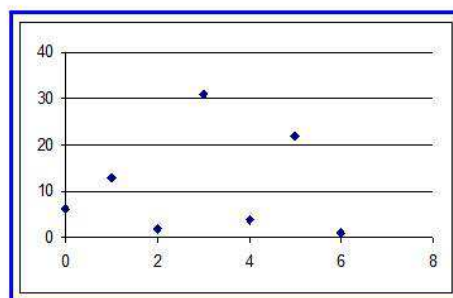
Slide 14

© European Communities, 2003 - 2011

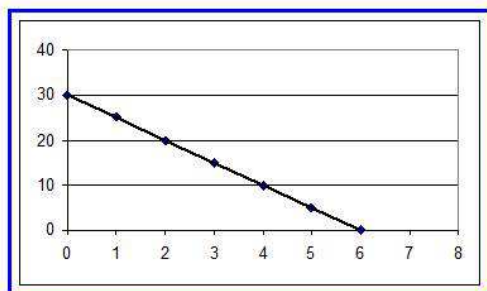
korelacijski koeficient (2)



$r=1$



$r=0$



$r=-1$

kalibracijsko krivuljo moramo vedno narisati – iz izračuna korelacijskega koeficienta bi lahko napačno sklepali glede linearnosti.

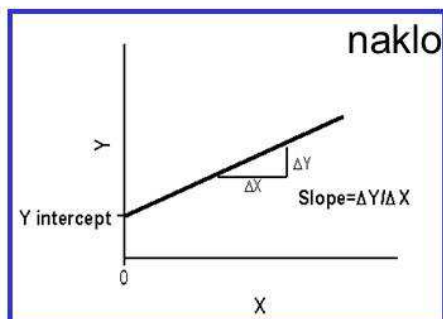
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 15

© European Communities, 2003 - 2011

naklon in odsek



naklon premice z metodo najmanjših kvadratov je :

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

odsek premice z metodo najmanjših kvadratov je :

$$a = \bar{y} - b \bar{x}$$

Regresija določena z a in b je poznana kot premica regresije y na x . Premica regresije x na y ni ista premica (*razen ko je R točno 1*)

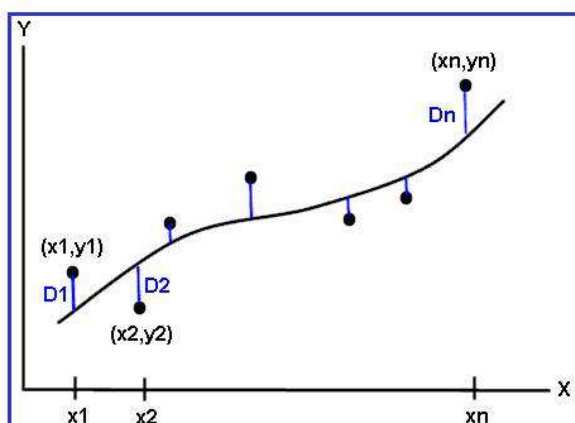
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 16

© European Communities, 2003 - 2011

ostanek predstavlja nepojasnjeno odstopanje (ali ostanek) po prileganju točk regresijskemu modelu. To je razlika (ali ostanek) med opazovano vrednostjo spremenljivke in vrednostjo dobljeno z regresijskim modelom.



$$D_1^2 + D_2^2 + \dots D_N^2$$

$$D_i = y_i - \bar{y}_i$$

$$\bar{y}_i = a + bx_i$$

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 17

© European Communities, 2003 - 2011

Analiza ostankov

To je vsota kvadratov ostankov, minimizirana tako, da dobimo premico po metodi najmanjših kvadratov.

Predpostavka o konstantnem standardnem odmiku y vrednosti (konstanten raztros umeritvenih točk okoli regresijske premice) - homoscedastični model

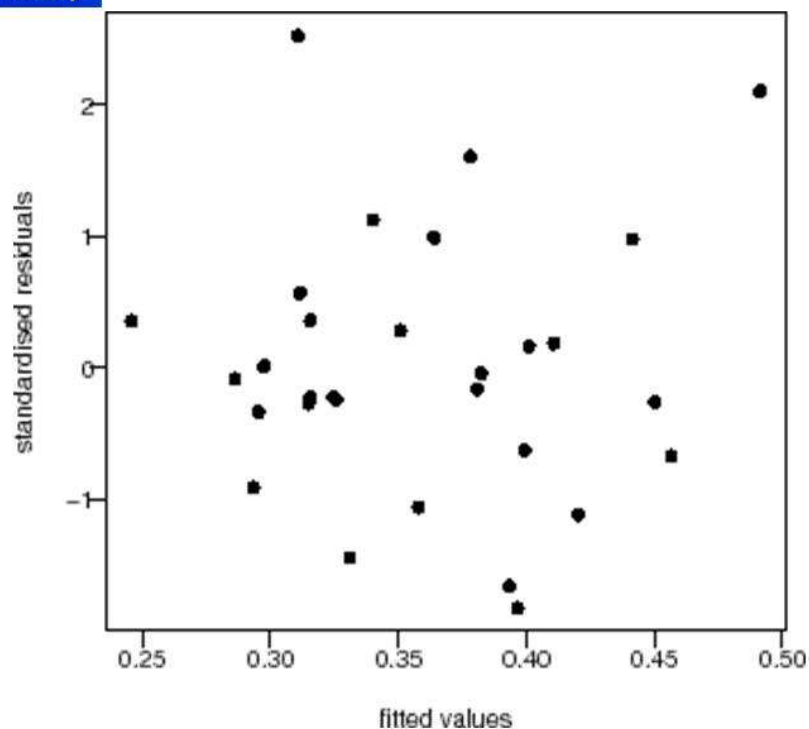
Če standardni odmik y vrednosti ni konstanten – heteroscedastični model

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 18

© European Communities, 2003 - 2011



28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 19

© European Communities, 2003 - 2011

standardni odmiki ostanka, naklona in odseka

Za y na x regresijo veljajo sledeče definicije :
standardni odmik ostankov:

$$s_{y/x} = \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}$$

$y_i - \hat{y}_i$ so ostanki
n-2 prostostne stopnje

standardni odmik naklona:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

standardni odmik odseka:

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 20

© European Communities, 2003 - 2011

- Z uporabo standardnega odmika ostanka lahko ocenimo standardni odmik naklona (s_b), odseka (s_a) in regresijske premice ($s_{y/x}$)
- intervali zaupanja za te parametre so:
- $a \pm t * s_a$ $b \pm t * s_b$

$$y \pm t * s_{y/x}$$

† -95 % interval zaupanja, obojestranski test z n-2 prostostnimi stopnjami

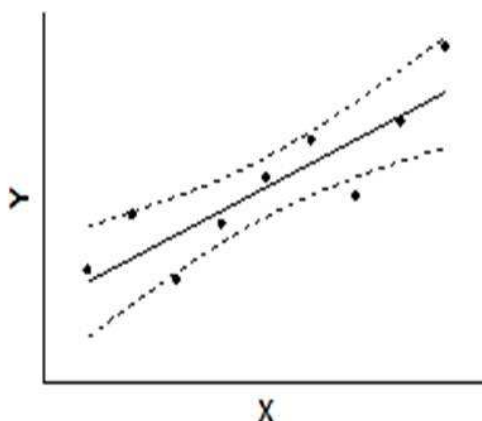
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 21

© European Communities, 2003 - 2011

- Dve krivulji mej zaupanja, ki obdajajo premico z najboljšim ujemanjem, določata interval zaupanja premice.



Meje zaupanja za območje x z uporabo
neutežene regresijske premice

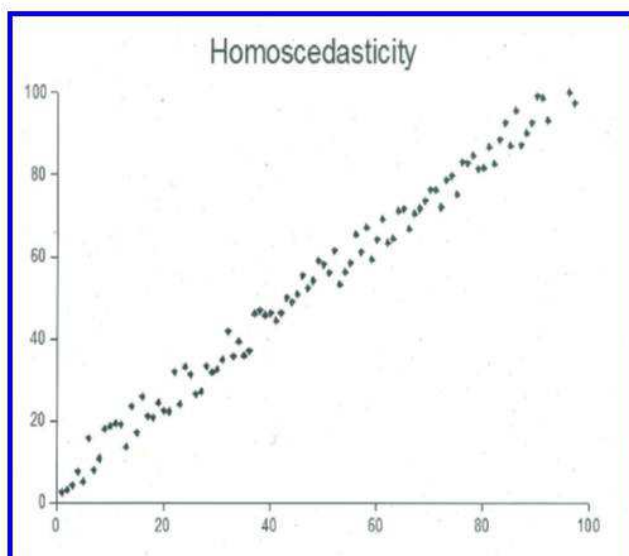
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 22

© European Communities, 2003 - 2011

Nanaša se na dejstvo, da je varianca σ^2 odgovora (ali "odvisne") spremenljivke y konstantna po vsem območju spremenljivke oz. spremenljivk x



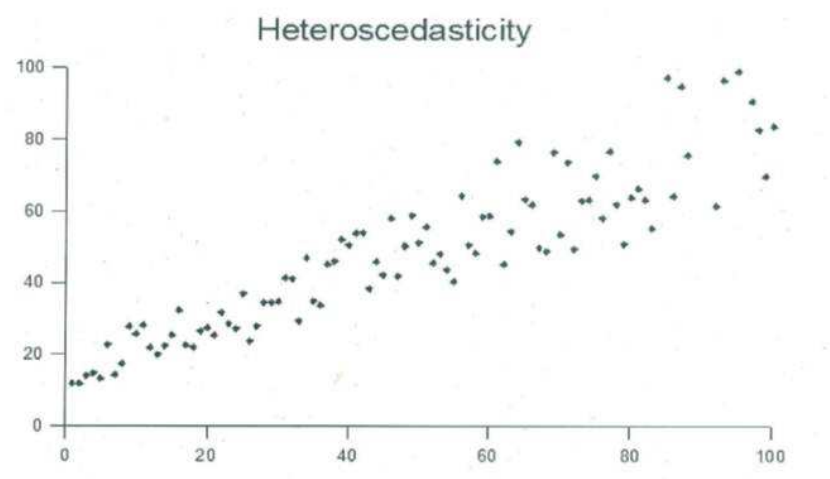
Lastnost, da imamo
statistično enake variance

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 23

© European Communities, 2003 - 2011



za heteroscedastičnost uporabimo uteženo
metodo najmanjših kvadratov

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 24

© European Communities, 2003 - 2011

- Diagram X proti Y (pred analizo)
- Diagram napovedanih vrednosti proti ostankom, ali oboje
- Diagram X proti ostankom
- Diagram X proti absolutni vrednosti ostankov
- Diagram X proti kvadratom ostankov
- F test

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 25

korelacija / linearna regresija

korelacija:

- Kvantitativno ovrednoti stopnjo, kako sta dve spremenljivki povezani, kar ne daje premice z najboljšim ujemanjem.
- Ni važno, katero od dveh spremenljivk označimo z "X" ali "Y"
- uporabljamo skoraj vedno, ko merimo obe spremenljivki

linearna regresija:

- Premica, ki najbolje opiše oz. napove Y iz X, ni ista kot premica, ki napove X iz Y
- spremenljivka X je vedno nekaj, kar moramo praktično pripraviti (čas, koncentracija...) spremenljivka Y pa je nekaj, kar merimo

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 26

- kalibracijska funkcija
- Funkcijska zveza med pričakovano vrednostjo odgovorne spremenljivke in vrednostjo čiste osnovne spremenljivke, X

Kalibracijska funkcija je pojmovna funkcija in je ne moremo določiti empirično. Ocenimo jo preko kalibracije.

- kalibracija

kompletni niz operacij, ki oceni pod specifičnimi pogoji kalibracijsko funkcijo iz opazovanj odgovorne spremenljivke, Y, dobljene na referenčni način (glej tudi VIM, pogl. 6.11)

28 January 2011

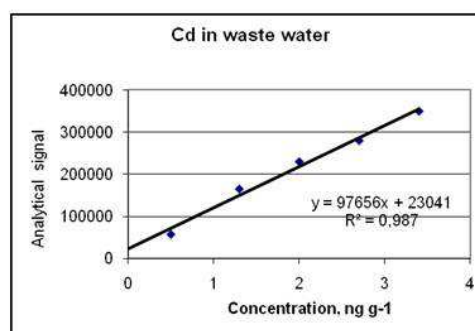
Statistics 2 - 2.1

Slide 27

© European Communities, 2003 - 2011

eksperimentalni podatki

x_i	y_i
0.5	57000
1.3	165000
2	230000
2.7	280000
3.4	350000



$$y_i = 97656x_i + 23041$$

$$R^2 = 0.9870$$

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 28

© European Communities, 2003 - 2011

Napake I reda (α) in II reda (β)

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 29

© European Communities, 2003 - 2011

α and β napake

- **napaka I reda**, znana tudi kot α napaka ali „**napačno pozitivna**“: je napaka zavrnitve ničelne hipoteze, ko je ta v resnici pravilna.
- **napaka II reda**, znana tudi kot **β napaka**, ali „**napačno negativna**“: napaka, da ne zavrnemo ničelne hipoteze, ko ta v resnici ni pravilna.
- **verjetnost**, da naredimo napako I reda, imenujemo α napaka pri določenem nivoju zaupanja
- **Verjetnost**, da naredimo napako II reda je **β napaka.**

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 30

© European Communities, 2003 - 2011

Napačno pozitivna, ali napaka I reda (alfa) napaka, pomeni da sprejmemo odločitev, da je spojina prisotna, ko v resnici ni prisotna.

Napačno negativna, ali napaka II reda (beta) napaka je, da sprejmemo odločitev, da spojina ni prisotna, ko je v resnici prisotna.

	H0 napačna	H0 pravilna
Napačna zavrnitev H0	Pravilna odločitev	Napaka II reda (β)
zavrnitev H0	Napaka I reda (α)	Pravilna odločitev (moč)

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 31

© European Communities, 2003 - 2011

Ekperiment	analit ni prisoten	analit prisoten
Ni zaznan	Odločitve	
($x < x_c$) negativno	Pravilno pozitivno ($P = 1 - \alpha$)	Napačno ($P = \beta$)
zaznan	napačno pozitivno ($P = \alpha$)	Pravilno ($P = 1 - \beta$)

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 32

© European Communities, 2003 - 2011

meja zaznavanja

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 33

meja zaznavanja (1)

- Signal na meji zaznavanja ali veličino X_L , izpeljemo iz najmanjše meritve, ki jo lahko zaznamo s sprejemljivo gotovostjo za dani analitski postopek. Vrednost X_L je podana z enačbo:

$$X_L = x_{bl} + k s_{bl}$$

kjer je x_{bl} povprečje meritev slepega vzorca, s_{bl} je standardni odmik meritev slepega vzorca, K je numerični faktor izbran glede na želen interval zaupanja
[IUPAC priporočila, 1995]

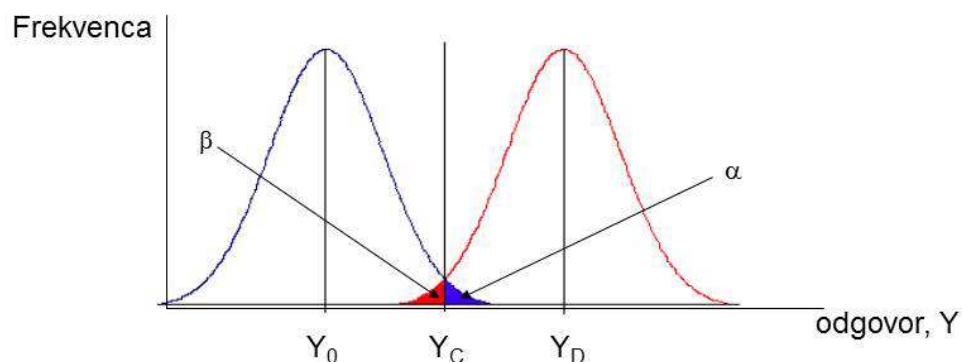
28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 34

meja zaznavanja(LOD) je najmanjša količina analita, za katero lahko rečemo, na danem nivoju zaupanja, da je prisoten v vzorcu.



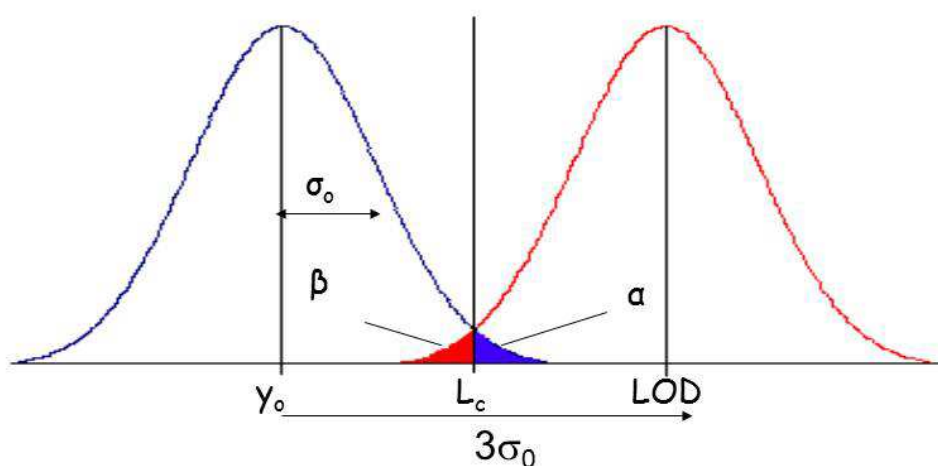
Y_0 - odgovor spremenljivke, ki ustreza slepemu vzorcu
 Y_C - kritična vrednost odgovora spremenljivke
 Y_D - odgovor spremenljivke, ki ustreza LOD

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 35

Grafična predstavitev LOD



Y_0 - Signal enak signalu slepega vzorca L_c -
 nivo odločitve
 LOD - meja zaznavanja

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 36

- kontrolne karte se uporabljajo za sledenje rednih meritev v času med procesom in za signal, ko je tak proces dosegel točko "izven kontrole" (to je, ne opišejo ga več iste lastnosti kot je povprečje ali standardni odmik).
- kontrolna karta ima zgornje in spodnje kontrolne meje za statistiko vzorca, dobljeno z zaporednimi vzorci, vzetimi v daljšem časovnem obdobju.
- Če kontrolna vrednost zadostuje določenim kriterijem, da je „ekstremna“ točka (daleč stran od povprečja), je to znak, da preučimo proces in ugotovimo, če je karkoli narobe.

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 37

© European Communities, 2003 - 2011

kontrolno karto sestavlja:

- Točke, ki predstavljajo statistiko meritev (to je povprečje, območje, razmerje) kakovosti rezultatov meritev vzorcev, vzetih iz procesa v različnih časih
- Izračunamo povprečje te statistike ob uporabi vseh vzorcev
- Sredinsko črto narišemo pri vrednosti povprečja
- standardni odmik povprečja (to je standardni odmik/ \sqrt{n}) se tudi izračuna z uporabo vseh vzorcev
- Zgornje in spodnje kontrolne meje, ki nakazujejo prag, kjer je proces izven nadzora, se statistično ocenijo 'malo verjetne' in se narišejo pri 3σ od centralne črte

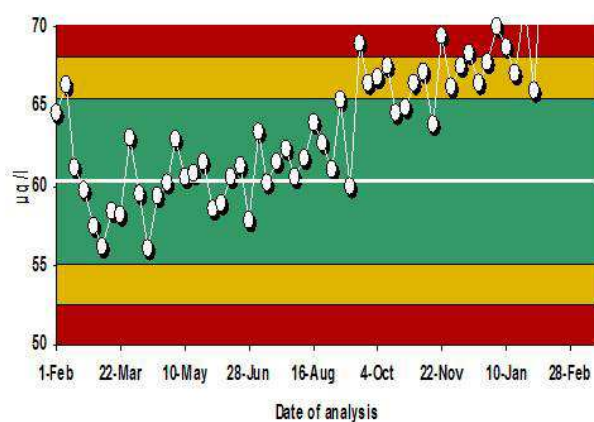
28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

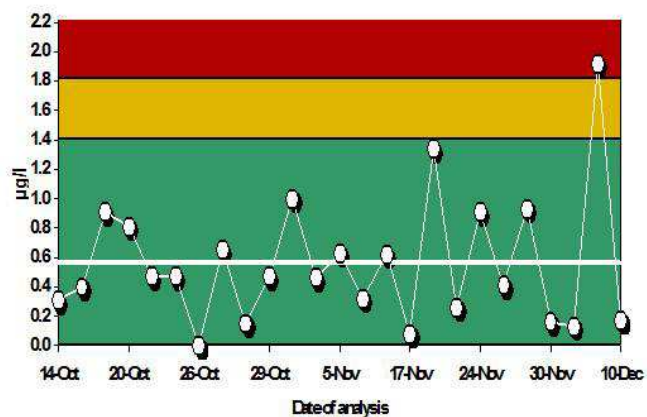
Slide 38

© European Communities, 2003 - 2011

X-Chart: Zn



RChart: N_{H_4}



Za podrobnosti glej Internal Quality presentation

28 January 2011
© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 39

analiza varianc (ANOVA)

28 January 2011
© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 40

- ANOVA ločuje različne izvore odstopanj
- *Odstopanje v-skupini*
- *Odstopanja med skupinami*
- v-skupini in med skupinami ocenjene variance lahko primerjamo
- ANOVO lahko uporabimo za katere koli podatke, ki se lahko grupirajo glede na posamezni faktor (je)
- ANOVA se uporablja za primerjavo nizov podatkov

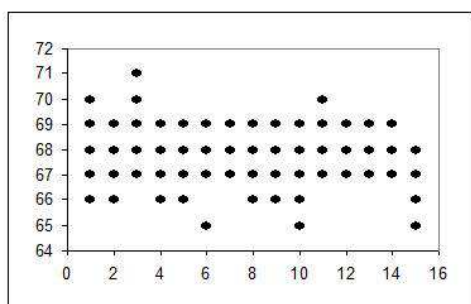
28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 41

Odstopanja med in v skupini



varianca je povprečje kvadratov odstopanj okoli povprečja (MS) ali vsota kvadratov odstopanj okoli povprečja (SS) deljeno s prostostnimi stopnjami (df)

$$s^2 = V = MS = \frac{SS}{df} = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}$$

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 42

- Najenostavnejši tip analize varianc se uporablja, ko imamo enako število opazovanj (to je ponovitev meritev, vzorcev...)
- Ko se podatki lahko grupirajo po posameznem faktorju
- Upoštevamo p različnih nivojev posameznega faktorja (laboratorij, vzorec, dnevi) in predpostavljamo, da je bilo narejenih n opazovanj na vsakem nivoju, kar daje skupno N skupnih rezultatov ($N=pn$).
- Cilj eksperimenta je določiti, če obstajajo razlike med p nivoji

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 43

© European Communities, 2003 - 2011

- hipoteze so sledeče:

$H_0: M_1 = M_0$ ni razlike med p nivoji

$H_1: M_1 > M_0$ je razlika med p nivoji

- Da določimo, če obstaja statistično pomembna razlika med povprečji, primerjamo variance (povprečne kvadrate standardnih odmikov) z uporabo F testa.
- F kritična dobimo iz tabel za enostranske F-vrednosti na določenem nivoju zaupanja (α) in pri prostostnih stopnjah $(p-1)$ in $p(n-1)$

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 44

© European Communities, 2003 - 2011

Izvor odstopanj	vsota kvadratov	df	povprečje kvadratov	F	P-vrednost	F-kritični
med skupinami	$S_1 = (i) - (iii)$	$p - 1$	$M_1 = S_1 / (p - 1)$	M_1 / M_0		
V skupinah	$S_0 = (ii) - (i)$	$N - p$	$M_0 = S_0 / (N - p)$			
Skupno	$S_1 + S_0 = (ii) - (iii)$	$N - 1$				

df prostostne stopnje
p-število skupin podatkov (nivoji)
N- skupno število opazovanj
P-vrednost- verjetnost
F-kritična - kritična vrednost za F

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 45

© European Communities, 2003 - 2011

Enostranska ANOVA

$$(i) = \left(\sum_{i=1}^p \left(\sum_{k=1}^n x_{ik} \right)^2 / n \right)$$

$$(ii) = \sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^n x_{ik}^2$$

$$(iii) = \left(\sum_{i=1}^p \sum_{k=1}^n x_{ik} \right)^2 / N$$

povprečje vrednosti podaja komponente variance, pripisane na različnem nivoju.

Za enostransko analizo variance velja:

$$M_0 = \sigma_{wi}^2$$

$$M_1 = n\sigma_{be}^2 + \sigma_{wi}^2$$

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 46

© European Communities, 2003 - 2011

- Enostranski F test za primerjavo vrednosti povprečnih kvadratov
 $H_0: M_1 = M_0$

$$H_1: M_1 > M_0$$

Ničelno hipotezo uporabimo, če ni drugih odstopanj kot odstopanja zaradi slučajne napake.

- Če je $F > F_{\text{kritična}}$ se ničelna hipoteza (H_0) zavrne

Varianca med skupinami je statistično pomembno večja kot varianca v skupini. Obstaja statistično pomembna razlika med povprečji niza podatkov

Če je p-vrednost manjša za test na nivoju zaupanja (običajno $\alpha = 0,05$), ničelno hipotezo zavrne.

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 47

© European Communities, 2003 - 2011

Enostranska ANOVA v Excelu

Replicates		1	2	3	4	5	6
Vials	1	66	68	67	69	70	69
	2	66	67	68	68	68	69
	3	71	67	68	69	68	70
	4	66	68	67	68	68	69
	5	67	67	66	69	69	68
	6	65	67	67	69	68	69
	7	67	68	68	68	69	69
	8	67	66	66	68	68	69
	9	67	67	66	69	68	69
	10	66	65	67	68	69	68
	11	67	67	69	68	68	70
	12	67	68	69	69	68	69
	13	67	67	68	69	68	68
	14	67	68	68	69	68	69
	15	65	66	65	68	68	67

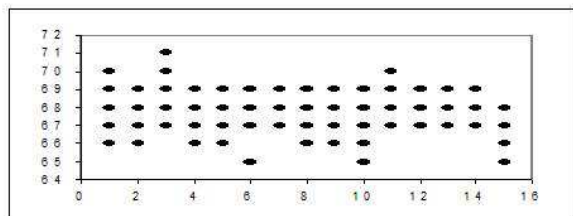
SUMMARY					
Groups	Count	Sum	Average	Variance	
1	6	409	68.2	2.2	
2	6	406	67.7	1.1	
3	6	413	68.8	2.2	
4	6	406	67.7	1.1	
5	6	406	67.7	1.5	
6	6	405	67.5	2.3	
7	6	409	68.2	0.6	
8	6	404	67.3	1.5	
9	6	406	67.7	1.5	
10	6	403	67.2	2.2	
11	6	409	68.2	1.4	
12	6	410	68.3	0.7	
	6	407	67.8	0.6	
	6	409	68.2	0.6	
	6	399	66.5	1.9	

vsota
kvadratov
SS

povprečje
kvadratov
MS

ANOVA						
Source of Variation	SS	df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	26.2	14	1.87	1.34	0.207	1.83
Within Groups	104.8	75	1.40			
Total	131.0	89				

repeatability stdev	S _r	1.18	=sqrt(MSW)	
med groups stdev	S _L	1.21	=sqrt((MSB-MSW)/N)	
			(N replicates)	



28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 48

© European Communities, 2003 - 2011

Bach	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 in S2: Primarni vzorci iz vzorčevalnega mesta 1 in 2 ene od serij
A1 in A2: analize dveh ponovitev meritev testnih vzorcev primarnega vzorca S
povprečna vrednost analiz (testni vzorec 40 g): 348 $\mu\text{g g}^{-1}$

[Eurachem Guide :Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches (2007)]

28 January 2011

© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

POVZETEK						
Skupine	Število	vsota	Povprečje	varianca		
Kolona 1	10	3522	352.2	1786.4		
Kolona 2	10	3307	330.7	1372.233		
Kolona 3	10	3511	351.1	964.5444		
Kolona4	10	3574	357.4	2073.378		
ANOVA						
Izvor odstopanja	SS	df	MS	F	P-vrednost	F krit
med skupinami	4148.1	3	1382.7	0.89256	0.454338	2.866266
V skupinah	55769	36	1549.139			
Skupno	59917.1	39				

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 50

© European Communities, 2003 - 2001

Pri uporabi statistike uporablaj zdravo pamet!

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 51

© European Communities, 2003 - 2001

1) Vprašanja? ?

2) Ocena predstavitve

28 January 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 52

© European Communities, 2003 - 2011

Copyright notice
© European Communities, 2003-2011

Reproduction or translation of any part of this work without permission from the European Communities is unlawful. Prior permission must be obtained for the reproduction or use of any part of this work. Requests for permission or further information should be addressed to the JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

28 January 2011
© European Communities, 2003 - 2011

Statistics 2 - 2.1

Slide 53

3.6 Selection and use of reference materials in Serbian

Izbor i upotreba referentnih materijala

© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 1

Cilj prezentacije

Saznati:

- Razlike između RM i ORM
- Kriterijum za pravilan izbor ORM
- Pravilno korišćenje ORM
- Uloga ORM u obezbeđenju uporedivosti i tačnosti rezultata merenja laboratorije

- Definicije
- Vrste RM
- Proizvodnja RM
- Izbor i korišćenje ORM
- Dobavljači ORM
- Primeri upotrebe
- Zaključak

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 3

Zašto voditi brigu o ORM? Akreditacija laboratorija!

ISO/IEC 17025 zahtevi

- ✓ Metode ispitivanja i etaloniranja i validacija metode (5.4) → **Zahtevi za reagense, kalibrante i etalone za validaciju metoda**
- ✓ Oprema (5.5)
- ✓ Sledivost merenja (5.6)
- ✓ Kvalitet rezultata ispitivanja i etaloniranja (5.9) → **Pravilna upotreba (overenih) referentnih materijala**
- ✓ Odgovarajuće laboratorijsko okruženje → Procedure za proveravanje i izveštavanje rezultata
- ✓ Odgovarajuća oprema → Pravilno čuvanje i rukovanje uzorcima
- ✓ Obrazovano, obučeno i sposobno osoblje → Učešće u proverama ispitivanja
- ✓ Procedure za obuku i zapisi → **osposobljenosti**

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 4

Ono što je predstavljeno ovde je **najbolja praksa**
korišćenja referentnih materijala
... u mnogim slučajevima ovo nije primenljivo!

Standardi kvaliteta pripremanja RM
nisu sistematski primenjeni
od strane svih proizvođača

Uobičajeno korišćeni termini

- ✓ Etaloni
 - Međunarodni i nacionalni etaloni
 - Primarni i sekundarni etaloni
 - Referentni etaloni
 - Radni etaloni
- ✓ Referentni materijali (RM, ORM, SRM, ERM, ...)
 - Primarni i sekundarni RM
 - Interni RM, laboratorijski RM(LRM), "In-house" RM
 - Matriks RM
- ✓ Kalibracioni rastvori
- ✓ Kontrolni uzorci

Referentni Materijal (RM) je materijal, dovoljno **homogen** i **stabilan** u odnosu na određene osobine, za koji je utvrđeno da može da se koristi za nameravanu upotrebu u procesu merenja ili u ispitivanju **nazivnih osobina**

(VIM 3, ISO/IEC Guide 99:2007)

Napomene za definiciju RM

Napomena 1. Ispitivanje nazivne osobine obezbeđuje vrednost nazivne osobine i pridruženu nesigurnost. Ova nesigurnost nije **merna nesigurnost**.

Napomena 2. RM sa ili bez pripisane **vrednosti veličine** može biti upotrebljen za kontrolu **preciznosti merenja** dok samo RM sa pripisanom vrednošću veličine može biti korišćen za **etaloniranje** ili kontrolu **istinitosti merenja**.

Napomena 3. “RM” podrazumeva materijale koji obuhvataju **veličine** kao i **nazivne osobine**.

- *Napomena 4.* RM je ponekad u okviru specijalno proizvedenog uređaja.
- *Napomena 5.* Neki RM imaju pripisane vrednosti veličine tako da su metrološki sledivi do merne jedinice izvan sistema jedinica. Takvi materijeli uključuju vakcine kojima je internacionalna jedinica bila pripisana od strane Međunarodne zdravstvene organizacije (WHO).
- *Napomena 6.* Za određeno merenje, određeni RM može biti korišćen samo za etaloniranje ili za potvrdu kvaliteta.
- *Napomena 7.* Specifikacija referentnog materijala treba da sadrži sledivost tog materijala, navodeći njegovo poreklo i način proizvodnje.

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 9

Overeni Referentni Materijal (ORM) je referentni materijal, praćen dokumentacijom izdatom od nekog nadležnog tela, koje obezbeđuje jednu ili više određenih vrednosti osobina sa pridruženim nesigurnostima i sledivostima, koristeći validovane procedure

(VIM 3, ISO/IEC Guide 99:2007)

Napomena 1. ‘Dokumentacija’ je data u formi ‘uverenja’ (“sertifikata”).

Napomena 2. Procedure za proizvodnju i overavanje ORM date su, npr. u ISO Uputstvu 34 i ISO Uputstvu 35.

Napomena 3. U ovoj definiciji, “nesigurnost” pokriva obe ‘mernu nesigurnost’ i ‘nesigurnost povezanu sa vrednošću **nazivne osobine**, kao što su identitet i pojedina svojstva. “Sledivost” podrazumeva kako **‘metrološku sledivost** vrednosti veličine’ tako i ‘sledivost vrednosti nazivne osobine’.

Napomena 4. Određene vrednosti veličine overenih referentnih materijala zahtevaju metrološku sledivost sa pridruženom mernom nesigurnošću.

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 11

Primer Uverenja



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®- BD273

Overena vrednost je slediva do SI

Uverenje je važeće godinu dana nakon kupovine
Minimalna količina uzorka koju treba koristiti je 1 g

TOASTED BREAD		
Mass Fraction		
	Certified value ¹⁾ [mg]	Uncertainty ²⁾ [mg]
Acrylamide	425	29

1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI.
2) Expanded uncertainty with coverage factor $k=2$, according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 1 g.

NOTE

European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-orm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, December 2005

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Retseweg 111
2440 Geel, Belgium



Registration No. 265-TEST
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.
Page 1 of 3

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

Slide 12

OPIS UZORKA

ANALITIČKE METODE
KORIŠĆENE ZA OVERAVANJE

UPUSTVO ZA KORIŠĆENJE

... je predviđeno za validaciju metode
i u svrhe kontrole kvaliteta.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The matrix material ERM-BD273 consists of 30 g of toasted bread powder of particle size smaller than 500 µm, stored in amber glass bottles under inert atmosphere and kept at a temperature of - 20 °C until delivery.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

The participant laboratories applied validated methodologies of their own choice which in all cases included a mass spectrometric detection, coupled to different separation techniques, either gas chromatography or high performance liquid chromatography. Chromatographic columns employed differed in their dimensions and stationary phases. Diverse sample extraction strategies and clean up procedures were used and in some cases derivatisation by bromination was applied. Quantification was performed by mass spectrometry in the presence of an isotopically labelled standard, either deuterated acrylamide or ¹³C₃ acrylamide, employing instrumental conditions and focusing on identification and quantification ions which varied from one method to the other.

PARTICIPANTS

- Eurofins, Wiertz-Egger-Wissen, Hamburg (DE)
- Lebensmittelversuchsanstalt, Wien (AT)
- VWA Keuringsdienst van Waren, Eindhoven (NL)
- Lebensmittelchemisches Institut, Köln (DE)
- Kantonales Labor, Zürich (CH)
- Dublin Public Analyst Laboratory, Dublin (IE)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- German Research Centre of Food Chemistry, Garching (DE)
- Nestlé Research Center, Lausanne (CH)
- General Chemical State Laboratory, Food and Environment Division, Athens (EL)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Stuttgart (DE)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Sigmaringen (DE)
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (BE)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)

The German Research Centre of Food Chemistry contributed to the material characterisation with three different methods, each of them having a different laboratory code assigned.

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

ERM-BD273 is intended for method validation and quality control purposes. The certified value has been assigned to the material as a primary value and is not subject to change. However, the water content of 2.7 ± 0.2 g/100 g has been estimated by Karl Fischer Titration (on 6 units randomly chosen).

STORAGE

Upon receipt, the unopened bottles of the material should be kept at a temperature equal to or lower than - 20 °C for long-term storage. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:
(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or
(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-eu.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission - Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retiesweg 111, B-2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32 (0)14 671 723 - Telex: +32 (0)14 690 42

Page 2 of 2

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 13

Vrste ORM-a prema njihovoj nameni

- Čiste supstance za etaloniranje
(npr. rastvor Pb za pripremanje kalibracionih rastvora za AAS)
- Čiste supstance za slične matrikse (npr. Cu visoke čistoće za pripremu Zn/Cu kalibracionih serija za ICP-ES)
- Matriks ORM-i
(npr. holesterol u serumu)
- Fizičko-hemijski etaloni
(npr. benzoeva kiselina sa navedenom tačkom topljenja)

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 14

Matriks referentni materijal:
“prirodna” supstanca okarakterisana na
sastav određenih glavnih, sporednih ili
hemijskih sastojaka u tragovima, npr.
matriks koji sadrži jedinjenje koje nas
interesuje.

(EA-04/14)

Podsećanje na merenu veličinu

- **Merena veličina:** ono što nameravate da merite
 - nezavisna od postupka pripreme uzorka
(nakon potpune digestije uzorka, npr. ‘ukupni sadžaj Pb’
u mg kg⁻¹ u zemljištu)
 - zavisna od postupka pripreme uzorka,
tj. operativno definisana merena veličina
(ekstrakcija iz različitih medijuma i/ili u različitim uslovima,
npr. sadržaj Pb u mg kg⁻¹ u zemljištu posle aqua regia
ekstrakcije na 80 °C , 24 h)

Metoda je određena!

LGC6139(RM) Metali u rečnom talogu gline,
Sadržaj izdvojivog metala koji se odnosi na metale rastvorljive u zagrejanju carskoj vodi korišćenjem metode ISO11466 (1995).
Ukupan sadržaj metala je određen korišćenjem najmanje dva od sledećih postupka: hemijskih tehnika razdvajanja, X-ray fluorescencija i NAA

Ref. vrednosti:

Ukupni Metali – Al 5.7%, Ba 584 mg kg⁻¹, Ca 4.2%, Cr 126 mg kg⁻¹, Cu 96 mg kg⁻¹, Fe 3.2%, K 1.8%, Mg 1.2%, Mn 0.11%, Na 0.58%, Ni 44 mg kg⁻¹, Pb 176 mg kg⁻¹, Rb 108 mg kg⁻¹, Si 27.4%, Sr 154 mg kg⁻¹, Ti 0.36%, Zn 530 mg kg⁻¹

Izdvojjivi metali – Cd 2.3 mg kg⁻¹, Cr 80 mg kg⁻¹, Cu 92 mg kg⁻¹, Hg 1.2 mg kg⁻¹, Pb 160 mg kg⁻¹, Ni 38 mg kg⁻¹, Se 0.59 mg kg⁻¹, Zn 513 mg kg⁻¹

Prema ISO Guide 35
proizvodnja ORM je ...

... integrisan proces:

- planiranja i kontrole proizvodnje,
- pravilne pripreme materijala,
- dokazivanja njegove **homogenosti** i **stabilnosti**,
- **karakterizacije** materijala i
- potpuna procena merne nesigurnosti

- Tehnička kompetentnost
Umešnost i infrastruktura za pripremu materijala sa zahtevanim osobinama u pogodnom obliku, posebno za matriks ORM
- Demonstrirana kompetentnost za
 - dobijanje rezultata visokog kvaliteta u procesu overavanja
 - procenu nesigurnosti rezultata
 - uspostavljanje metrološke sledivosti rezultata

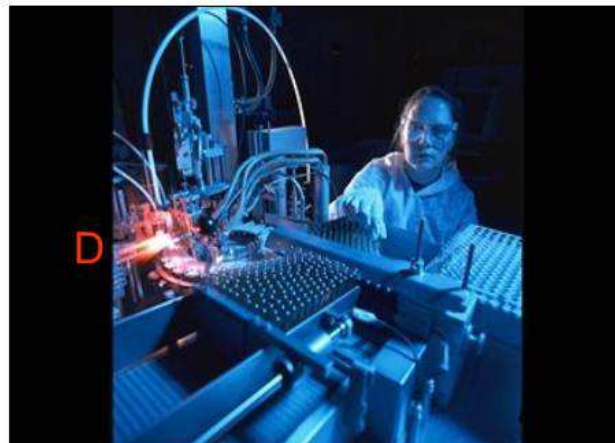
Primer *Priprema 5000 bočica uzoraka ribe za merenje sadržaja Hg, sa potvrđenom homogenošću i stabilnošću*

15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 19



Proširena nesigurnost U_{CRM} prosečne koncentracije 1 jedinice posle skladištenja za (neko) vreme i posle transporta

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2 + u_{char}^2}$$

Homogenost između boca
Dugoročna stabilnost

Faktor obuhvata
Kratkoročna stabilnost
Karakterizacija (Overavanje)

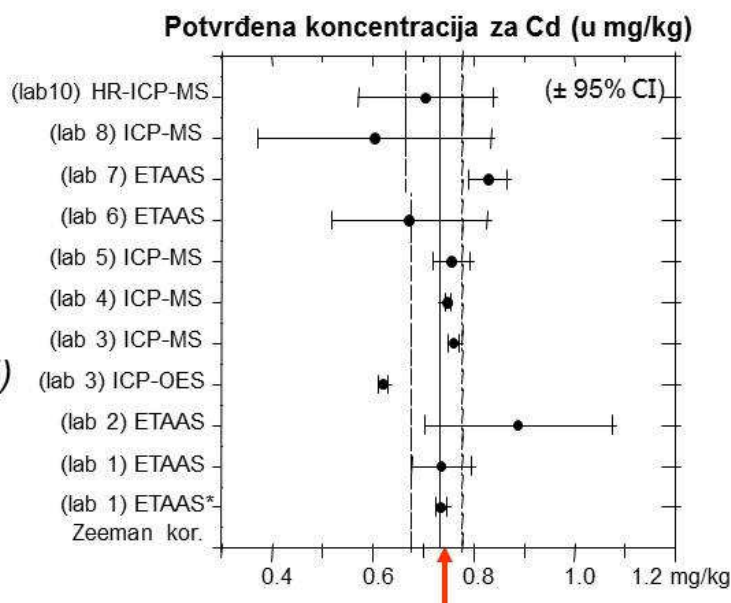
15 February
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 21

Karakterizacija - pripisivanje vrednosti

- ✓ 1 metoda / 1 lab
- ✓ 1 metoda / M lab
- ✓ N metoda / 1 lab
- ✓ N metoda / M lab
(ISO Uputstva 34 & 35)
- ✓ pripisivanjem



Doprinos karakterizacije nesigurnosti ORM-a

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 22

- Navede sledivost overene vrednosti
(npr. sledivost do SI, ili do vrednosti koje se dobijaju metodom XYZ)
- Navede nesigurnost overene vrednosti
- Demonstrira sledivost i nesigurnost overene vrednosti (*npr. u uverenju; eksperimentalni dokazi demonstrirane sposobnosti učešćem u međunarodnim poređenjima kao što su ona koja organizuje BIPM*)
- Bude proizveden u saglasnosti sa ISO Upustvom 34 i 35 (poželjno)

OK, možemo se osloniti na (O)RM-e

Kako izabrati odgovarajući ORM?

- Postoji li izbor (sličan matriks, opseg koncentracije) ?
- Šta je **vaš** zahtev u pogledu nesigurnosti ?
- Kolika je nesigurnost **U_{CRM}** ?
- Doprinos **U_{CRM}** vašem rezultatu merenja ?
- Sledivost vrednosti ORM ?
- Da li je proizvođač ORM akreditovan ?
- Cena ?

- Proveriti nameravanu upotrebu
- Pratiti "Upustvo za korišćenje" dato od snabdevača
- Poštovati propisanu minimalnu količinu uzorka za ispitivanje
- Poštovati temperaturu skladištenja (-20, +4, +18 °C)
- Obratiti pažnju na upijanje vlage (npr. biološka aktivnost)
- Korigovati rezultate prema navedenoj osnovi (npr. suva materija, ako je neophodno)
- Izbegavati kontaminaciju
- Ako je metoda pripreme uzorka propisana, primeniti je pravilno
- Ne koristiti ORM posle isteka roka upotrebe (osim u slučaju produženog važenja uverenja)

Ponekad je neophodno uključiti korekciju za sadržaj vlage.
Primer:

Uzorak mora biti korišćen onakav kakav je u bočici, ali referentne vrednosti se odnose na suvu materiju!

Sadržaj vlage je određen korišćenjem posebne količine ORM!

CRM BCR 700 izdvojivi tragovi elemenata u zemljištu bogatom organskim materijama

... Uzorak mora biti korišćen kao takav iz bočice. Korekcija za suvu materiju biće rađena na posebnoj količini od 1 g koja će biti sušena u sušnici na $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$, 2-3 h do uspostavljanja konstantne mase. ...

Najvažniji je izbor pogodnih ORM-a od strane korisnika u odnosu na matriks uzorka, opseg koncentracije i odgovarajuću nesigurnost overene osobine

Informacije i katalozi dostupni na mreži:

COMAR www.comar.bam.de

IRMM www.irmm.jrc.be

BAM www.bam.de

NIST www.nist.gov

LGC www.lgcstandards.com

ERM www.erm-crm.org

VIRM www.virm.net

ostali

...

CRM- 3.1

Slide 27

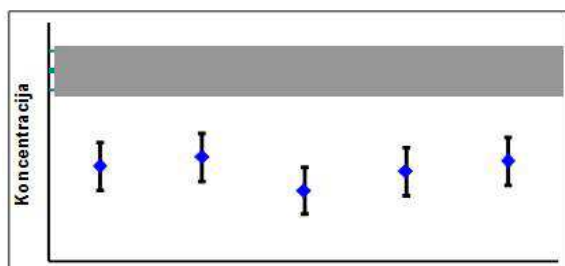
15 February 2009

© European Communities, 2003-2009

ORM mogu biti korišćeni za:

- Etaloniranje kao deo postupka merenja
 - čistih supstanci
 - matriks ORM (npr. analiza čelika XRF metodom)
- Validaciju postupka merenja
- Kontrolu kvaliteta i osiguranje kvaliteta
- Poređenja sa in-house materijalima

- Validaciju postupka merenja (*da li mogu dobiti vrednost datu u uverenju, primenjujući moju eksperimentalnu metodu?*)
- Potvrdu pravilnog korišćenja metode



*Zašto ovde postoji pomerenost?
Šta nije u redu sa mojom procedurom?*

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 29

- 1) Standardni rastvori, čiste supstance
- ➔ etaloniranje
 - ➔ “slaganje matriksa” (*uporedite sa analizom vode*)
 - ➔ Obogaćivanje/ standardni dodatak

Nedavni incident s hranom:

Primer 1

MPA* u irskom farmaceutskom otpadu saharoze, bez deklaracije/ilegalno transportovanom u Belgiju

➔ završio je u ljudskoj hrani!

Problem merenja / Merena veličina:

Ukupan sadržaj MPA u u limunadi [mg kg^{-1}]

raspoloživ ORM: čist MPA (**Medroksiprogesteron acetat*)

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 30

Nema dostupne metode procene MPA u limunadi

Predlog:

- Procedura za MPA u ljudskom serumu GC-MS
iz literature = [Choi et al. (2001)]
- **Modifikovana** procedura za merenje MPA u uzorku limunade
- Koristiti metodu standardnog dodatka
- **Obogatiti** uzorak čistim MPA
- Odrediti sadržaj MPA u limunadi
 - ① zahteva se validacija
 - ② homogenost limunade
 - ③ homogenost obogaćivača u limunadi
 - ④ ponašanje obogaćivača i merene veličine u matriksu
 - ⑤ sledivost čiste supstance

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

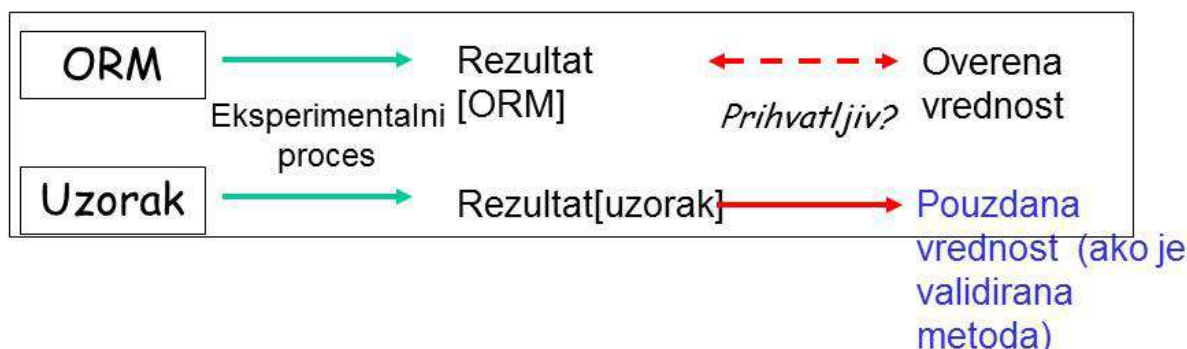
CRM- 3.1

Slide 31

2) Dostupni “matriks” ORM

2.1 “slaganje” matriksa

(uzorak sedimenta; ORM sediment; **sličan** opseg koncentracija)



Sličan matriks I slična koncentracija analizirane supstance

- uzorak seruma u odnosu na ORM serum
- čelik u odnosu na ORM čelik
- prirodna voda u odnosu na ORM voda

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 32

2.2 “sličan” matriks

(uzorak sedimenta; ORM zemljište; *različit* opseg koncentracija)
isto rezonovanje kao u 2.1

ALI, da li se oba matriksa ponašaju isto
tokom celog eksperimentalnog procesa ?
→ *meriti drugi ORM za potvrdu*

Sličan matriks / različita koncentracija ispitivane supstance
različit matriks / slična koncentracija ispitivane supstance

- vino (zemlja 1) nasuprot vino (zemlja 2) ORM
 - rečni talog nasuprot krečnjačko zemljište ORM
- *proveriti smetnje*

Problem merenja:

određivanje sadržaja Cu i Fe u papiru, na nivou mg g^{-1} , sa nesigurnošću 10%

- Nije međunarodno propisana standardna procedura
- Nije dostupan (odgovarajući) ORM papir

Predložena procedura:

uzorkovanje 0.8 g papira, mikrotalasna digestija...; razređenje sa HNO_3 (1 mol L^{-1})

- Vizuelni pregled razgrađenog uzorka: potpuna digestija/ bez ostataka
- Merenje korišćenjem ICP-OES ili ICP-MS; - opseg $0.1\text{-}100 \mu\text{g L}^{-1}$
- Moguće spektralne smetnje
- Proveriti sastav kiselinskog rastvora digestije pri izboru ORM
 - ❖ “razgrađeni uzorak papira” *koji se slaže* sa ORM voda

pogrešno

Ja koristim ORM, zbog toga je moj rezultat merenja *automatski* tačan

- Koristiti validirane metode
- Učestvovati u međulaboratorijskim poređenjima
- Vršiti internu kontrolu kvaliteta korišćenjem materijala za kontrolu kvaliteta
- Imajte ustanovljen sistem kvaliteta
 - propisane procedure
 - održavanu i etaloniranu mernu opremu
 - obuku zaposlenih
 - kontrolu dokumenata, i sl.

- Izabrati pogodan RM
 - pravilna koncentracija
 - odgovarajući matriks
- Koristiti RM u okviru njegovog uverenja
- Proveriti odgovarajuću nesigurnost
- Proveriti sledivost vrednosti

Koristite ORM-e kad možete,
ALI koristite ih pravilno

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 37

1) Pitanja ?
2) Procena prezentacije

15 February 2009
© European Communities, 2003-2009

CRM- 3.1

Slide 38

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

3.7 Interlaboratory comparisons **in Serbian**

Međulaboratorijska poređenja (ILC)

© European Communities, 2003-2007

Pregled

- Definicije
- Tipovi međulaboratorijskih poređenja
- Zašto učestvovati
- Kako su međulaboratorijska poređenja organizovana
- Dodeljivanje vrednosti i ocena
- Organizatori međulaboratorijskih poređenja
- Korektivne mere nakon učešća

Međulaboratorijska poređenja

‘Organizacija, izvođenje i procena ispitivanja nad istim ili sličnim predmetima ispitivanja od strane dve ili više laboratorija u skladu sa prethodno utvrđenim uslovima’

Ispitivanje osposobljenosti (laboratorije) (Proficiency Testing)

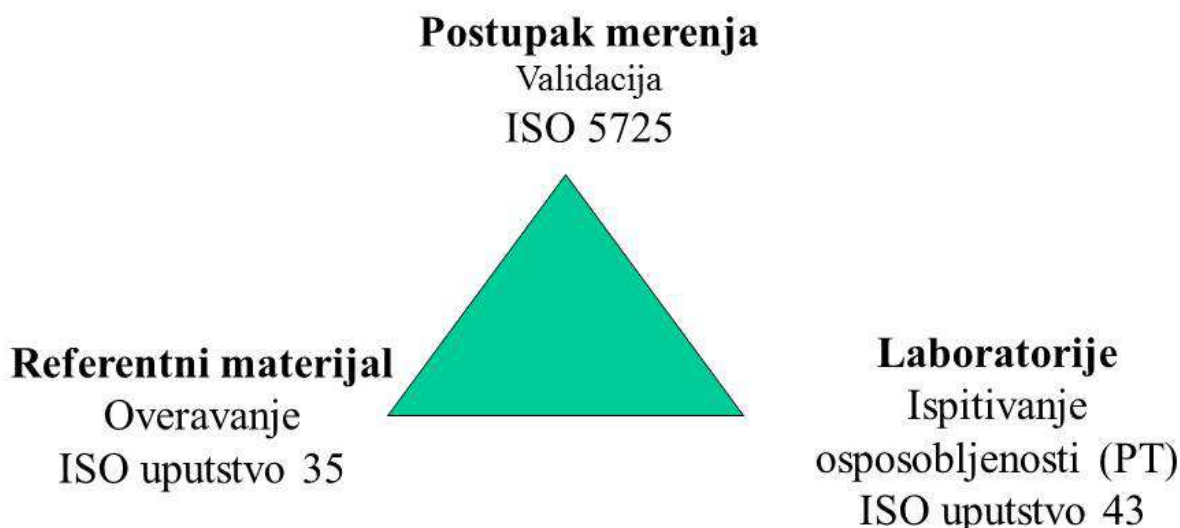
‘Utvrđivanje sposobnosti ispitivanja laboratorije međulaboratorijskim poređenjima’

[ISO/IEC Uputstvo 43:1997]

**Mogući ciljevi
međulaboratorijskih poređenja**

- **Demonstriranje kompetentnosti** i uspostavljanje **stepena ekvivalentnosti** između rezultata laboratorija-učesnika
- **Dodeljivanje overenih vrednosti** referentnim materijalima (RM)
- **Standardizacija/unapređenje** metode (određivanje ponovljivosti, reproduktivnosti, ...)
- **Obuka za** to unapređenje sposobnosti

Međulaboratorijska poređenja



30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 5

Međulaboratorijska poređenja za validaciju postupka merenja

- Cilj: odrediti ponovljivost " s_r " i reproduktivnost (međulaboratorijsku) " s_R " procedure
- Ocena primenom ANOVA testa (Analiza varijanse)
- Provera nekozistentnih vrednosti (pre izračunavanja srednjih vrednosti / izvođenja zaključaka)
 - Cochran-ov test za proveru nekozistentnih vrednosti varijansi,
 - Grubb-ov test za nekozistentne vrednosti srednje vrednosti

[ISO 5725-2]

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 6

‘poverenje je lepo, dokaz je bolji’

- Za demonstriranje vaše kompetentnosti
 - ‘vama samima’ (unutar vaše laboratorije)
 - vašem direktnom korisniku usluga
 - trećim licima (npr. akreditaciji)
- Za unapređenje mernih sposobnosti (*obrazovni aspekt*)
- Prema ISO/IEC 17025 § 5.9:
- *Laboratorija treba da poseduje procedure za praćenje validnosti ispitivanja. Ovo praćenje treba da bude planirano i preispitano i može da obuhvati...b) učešće u međulaboratorijskom poređenju ili programima za ispitivanje osposobljenosti*

samo ukratko

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 7

Međulaboratorijska poređenja za ocenu performansi laboratorija (PT)

- Cilj: odrediti performanse laboratorija
- Parametri za ocenu:
 - Pripisana vrednost
 - Indikatori performansi
- Ocena pojedinačne performanse
- Ocena ukupne performanse sa kombinovanim rezultatima
[ISO Uputstvo 43 & ISO/DIS 13528]

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 8

- Cilj: odrediti overenu vrednost i njenu nesigurnost za referentne materijale
- Procena nesigurnosti, u_{char} [ISO-GUM]
- Tehnički diskusioni sastanak

[ISO Uputstvo 35]

Više u modulu "ORM"

Organizovanje međulaboratorijskih
poređenja (1)

I - Plan

- Utvrđivanje ciljeva/ svrhe
- Izbor organizatora
- Izbor uzorka /matriksa i merene veličine/analizirane supstance
- Izbor dobavljača materijala
- Priprema materijala za ispitivanje
- Ispitivanje homogenosti i stabilnosti
- *Određivanje pripisane/referentne vrednosti i njene nesigurnosti*
- Izbor učesnika

II - Izvođenje

- Distribucija ispitnih uzoraka učesnicima
- Vršenje analiza od strane učesnika (*kvantifikacija merene veličine*)
- Izveštavanje organizatoru od strane učesnika

III - Ocena

- Ocena rezultata
 - Pripisivanje dogovorene vrednosti ukoliko u fazi I nije pripisana referentna vrednost
- Izveštavanje učesnika od strane organizatora (*povratna informacija*)
- Donošenje zaključaka → *korektivne mere*

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 11

- Organizator međulaboratorijskog poređenja/šeme za ispitivanje osposobljenosti
- Akreditaciono telo
- Zakon
- Same laboratorije-učesnice

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 12

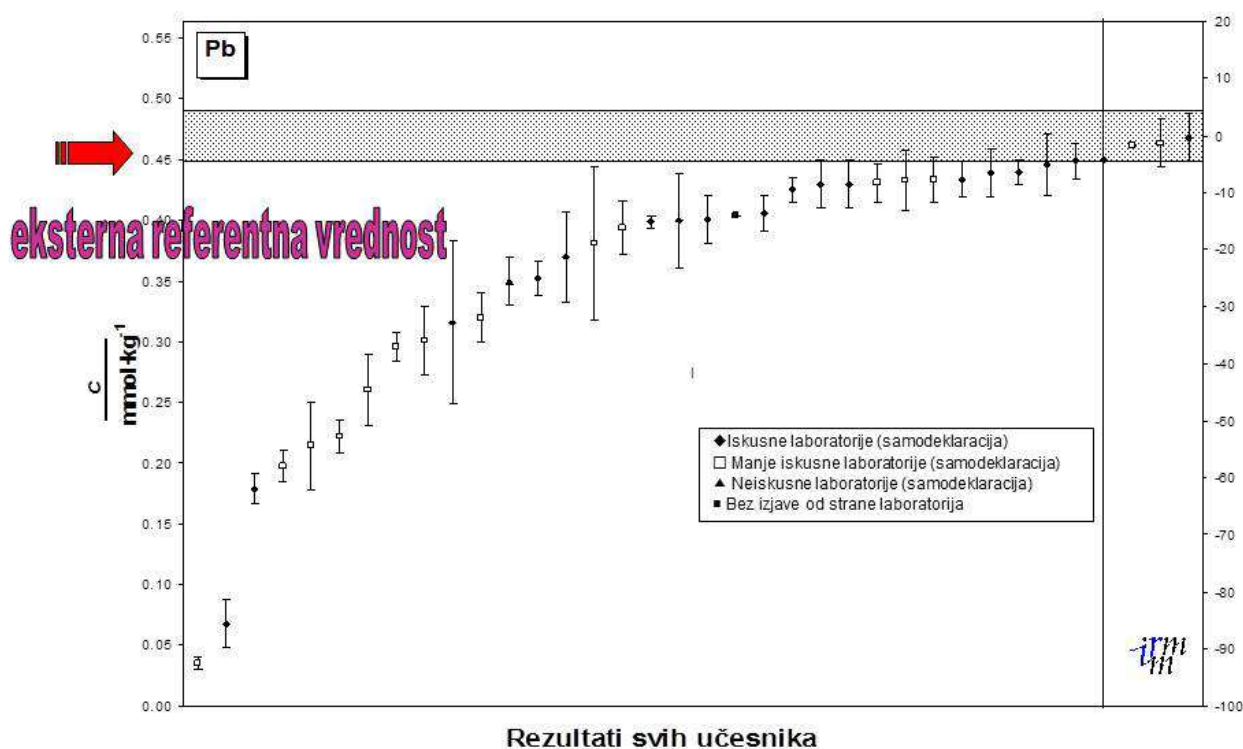
- Nazivna vrednost
 - pripremom (gravimetrijski/volumetrijski)
- Dogovorena vrednost izvedena iz
 - rezultata svih učesnika
 - podskupa (nakon odbacivanja nekonzistentnih vrednosti)
- Referentna vrednost nezavisna od rezultata učesnika, sa demonstriranim *metrološkim kvalitetom*
 - ➔ sledljivost i mala nesigurnost
 - ➔ veza sa međunarodnom mernom infrastrukturom

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 13

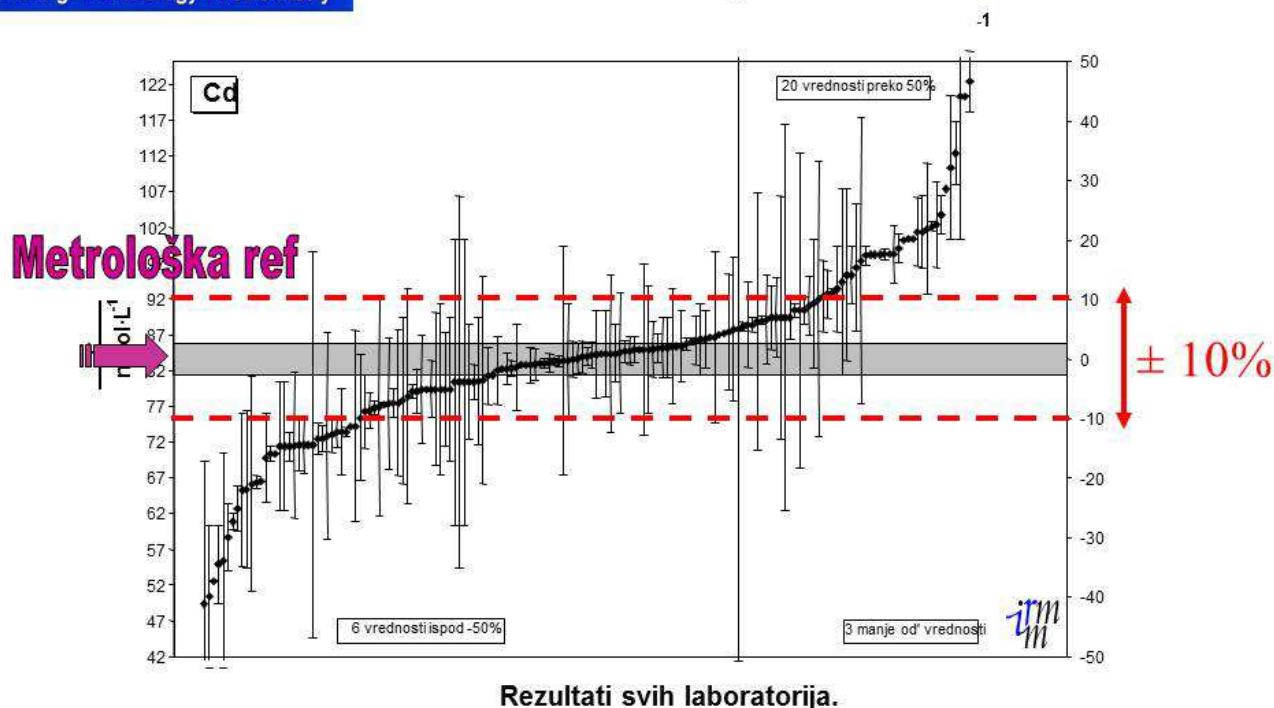
IMEP-13 (direktiva 94/62/EC)
Elementi u tragovima u polietilenu



30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 14



eksterno zadata jedinica devijacije : regulativom 98/83/EC

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 15

Statistička obrada

- *Samo alat, ne i glavna stvar !*
Koristiti zdrav razum i sopstveno tehničko iskustvo !
- Zavisi od tipa međulaboratorijskog poređenja
- Potrebna u:
 - karakterizaciji uzorka
 - proceni podataka - obradi rezultata
 - oceni performansi

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 16

– Procentna razlika

$$\frac{X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{X_{\text{ref}}} \cdot 100$$

– Z-rezultati;

$$Z = \frac{X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{s}$$

– zeta rezultat;

$$zeta = \frac{X_{\text{lab}} - X_{\text{ref}}}{\sqrt{u_{\text{lab}}^2 + u_{\text{ref}}^2}}$$




[ISO/IEC Uputstvo 43-1:1997 § A.2.1.4
i ISO 13528:2005]

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 17

Najšeći primeri primene rezultata su:

	Performansa	z rezultat z	zeta rezultat
	Zadovoljavajuća	≤ 2	≤ 2
	Diskutabilna	> 2 ali ≤ 3	> 2 ali ≤ 3
	Nezadovoljavajuća	> 3	> 3



IMEP-16

Merena veličina = Pb

Matriks = Vino

Metode = (ET/GF)- AAS
ICP-MS, ICP-AES

Učesnici: 130

Laboratorija sa iskustvom: DA/NE

Sa sistemom kvaliteta: DA/NE

Akreditovane: DA/NE

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 19

*Merena veličina
i matriks
poznati*

Učestvujem u
međulaboratorijskom poređenju

Šifra laboratorije = X

Zemlja = ???

Instrumentalna metoda: ####

Priprema uzorka (digestija, ekstrakcija, ...)

Kalibracija (unutrašnja, spoljašnja, standardni dodatak)

Korekcija za vlažnost (kada je primenjivo)

Budžet nesigurnosti? ☐ DA ☐ NE

Iskustvo u oblasti? ☐ DA ☐ NE

Preporučena metoda? ☐ DA ☐ NE

Sistem kvaliteta? ☐ DA ☐ NE

Akreditovani? ☐ DA ☐ NE

Dobio sam:

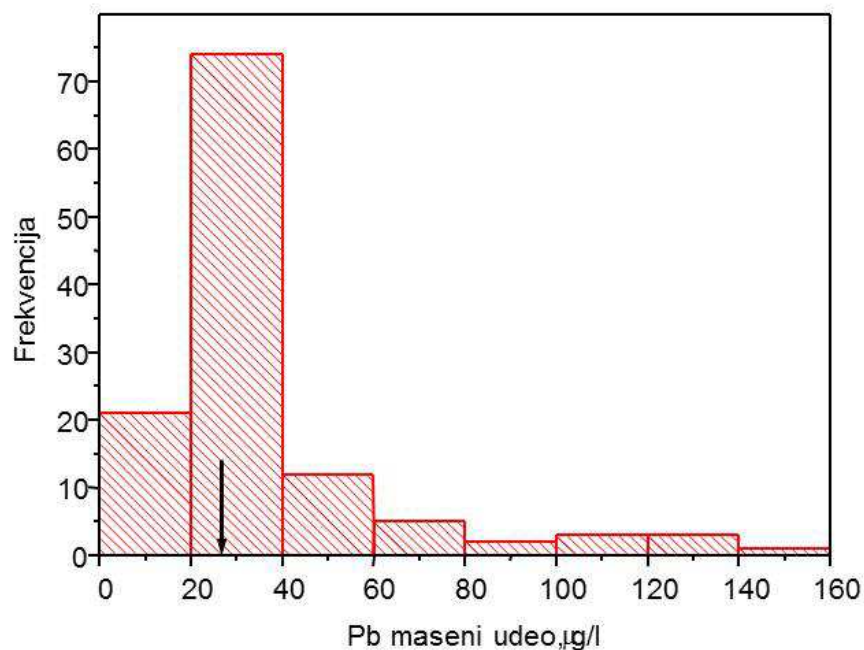
[Pb] = $(25.5 \pm 1.6) \mu\text{g/l}$ (k=2)

Kako sam ispunio zadatak?

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 20

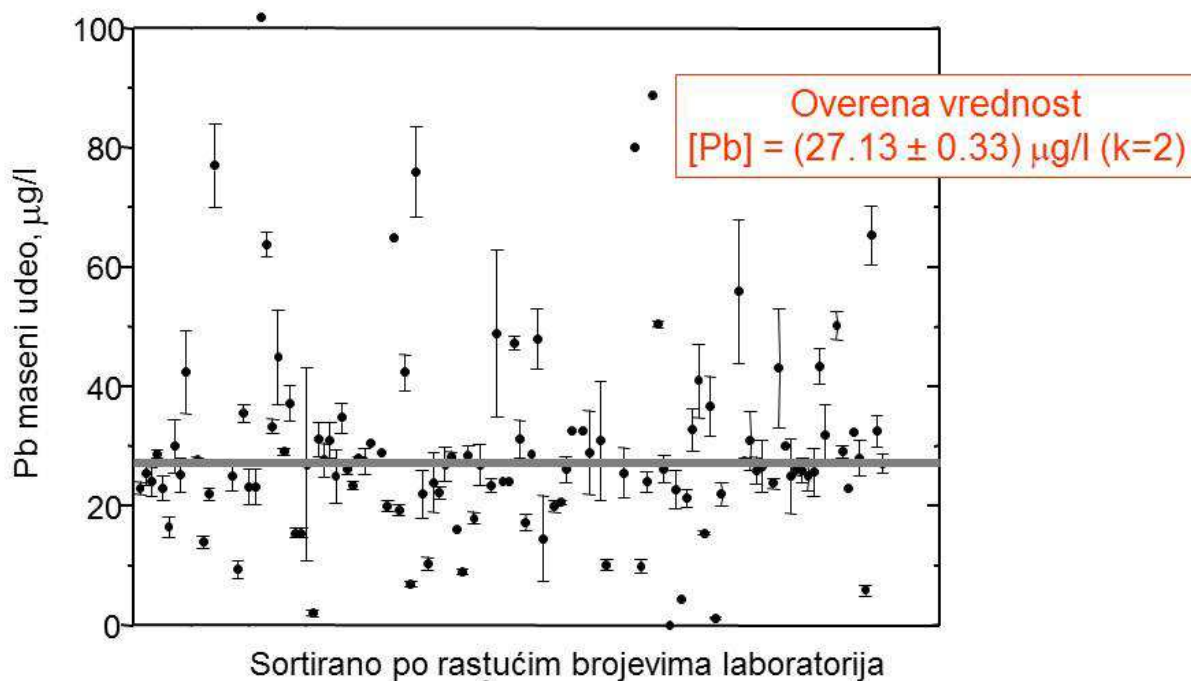


Vrednosti u opsegu od **- 130** do **3000** (µg/l)

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

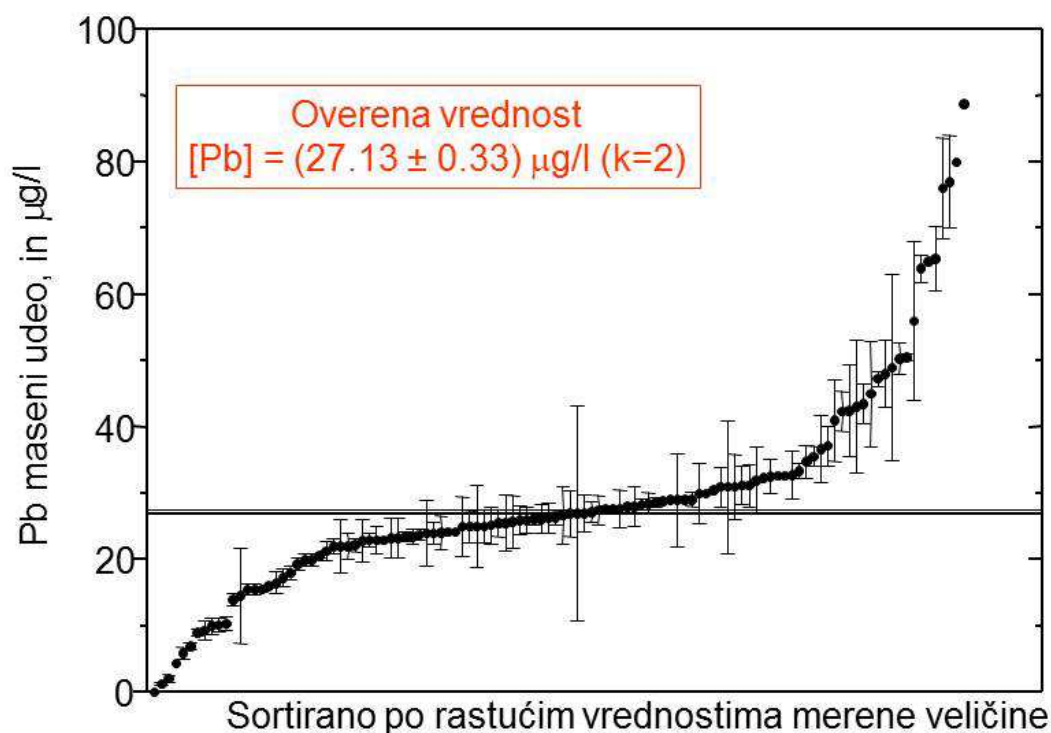
Slide 21



30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 22



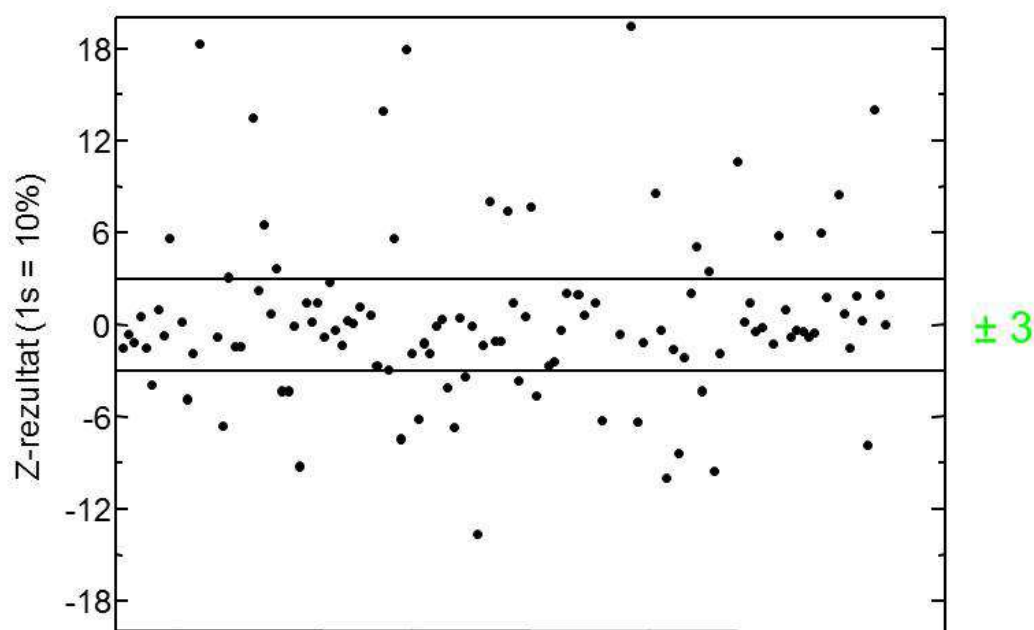
30 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 23

Ocena rezultata
Z-rezultati



$1s = 10\%$

30 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

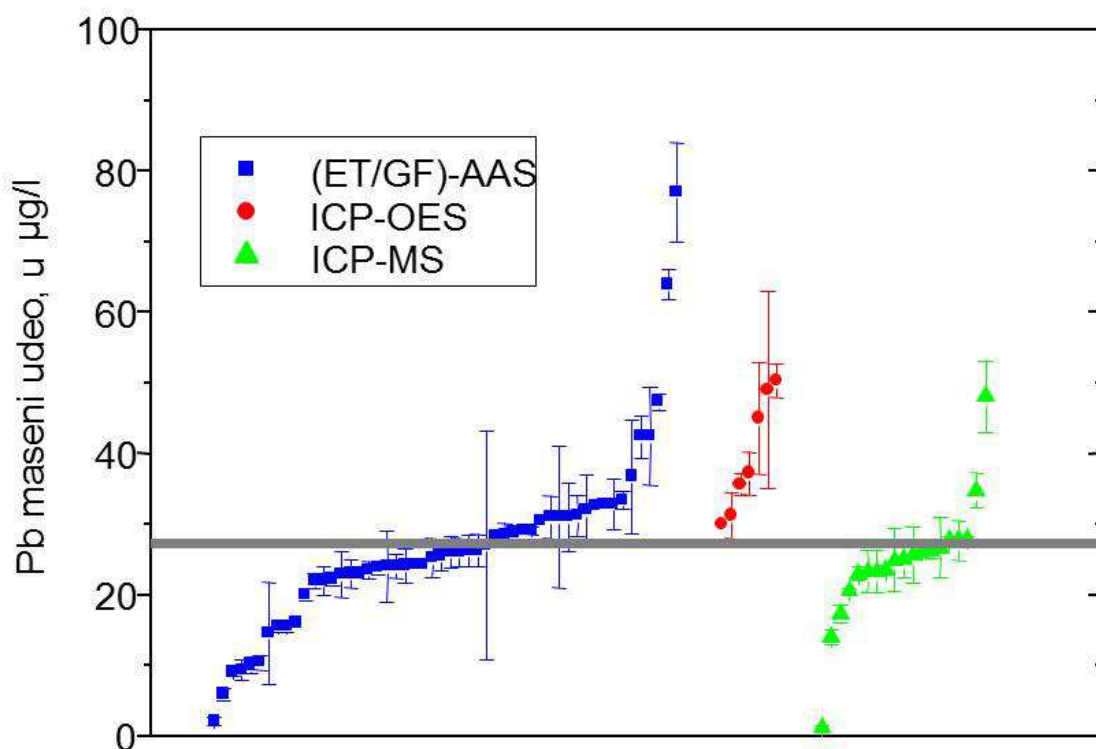
Slide 24

	vrednost	U (k=2)	u	RSu
ref	27.13	0.33	0.165	0.6%
lab	25.5	1.6	0.8	3.1%

Proširena Kombinovana

% razlika = 6 %
 Z = 0.54
 zeta rezultat = 1.99 prošao

Izabrane eksperimentalne metode?



- 1) Gruba greška
(merni sistem van kontrole, greška u računu)
- 2) Model merenja nije tačan: matematički opis stvarnosti nije dovoljno kompletan (*npr. pomenost nije uzeta u obzir: digestija? ekstrakcija?*)
- 3) Potcenjena nesigurnost za ulaznu veličinu koja doprinosi nesigurnosti
- 4) Kombinacija 2) i 3)

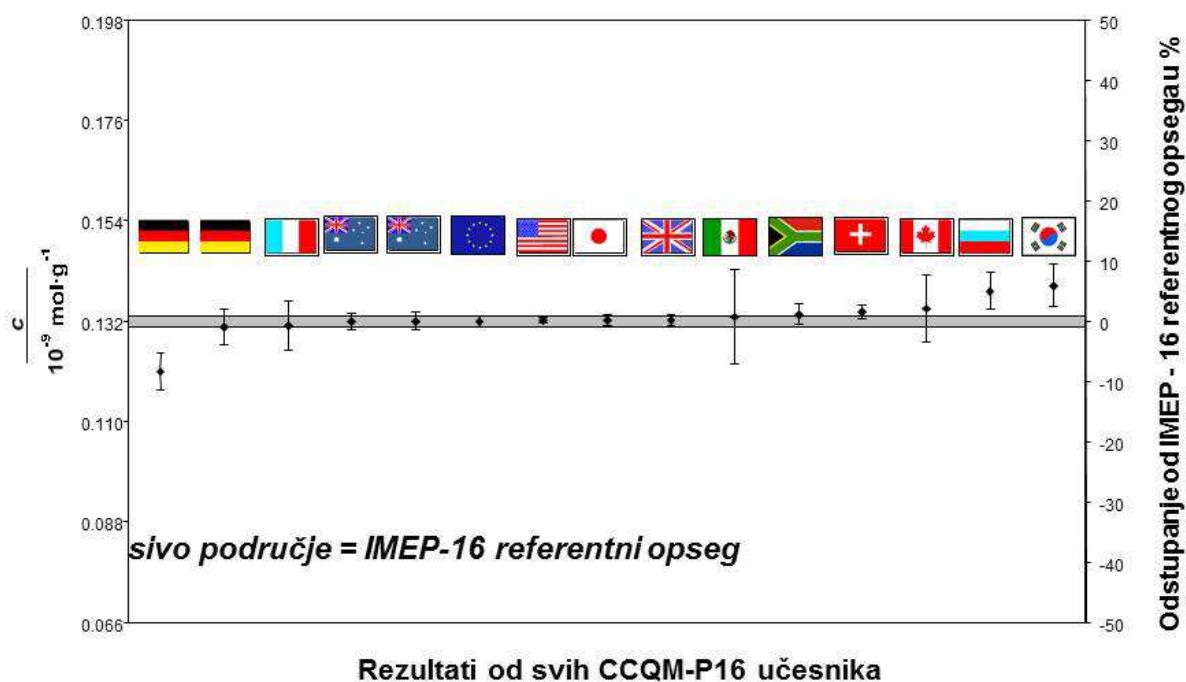
Nezadovoljavajuća performansa? → Uočiti grešku i primeniti korektivne mere

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 27

Solidne eksterne referentne vrednosti
u CCQM-P16



30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 28

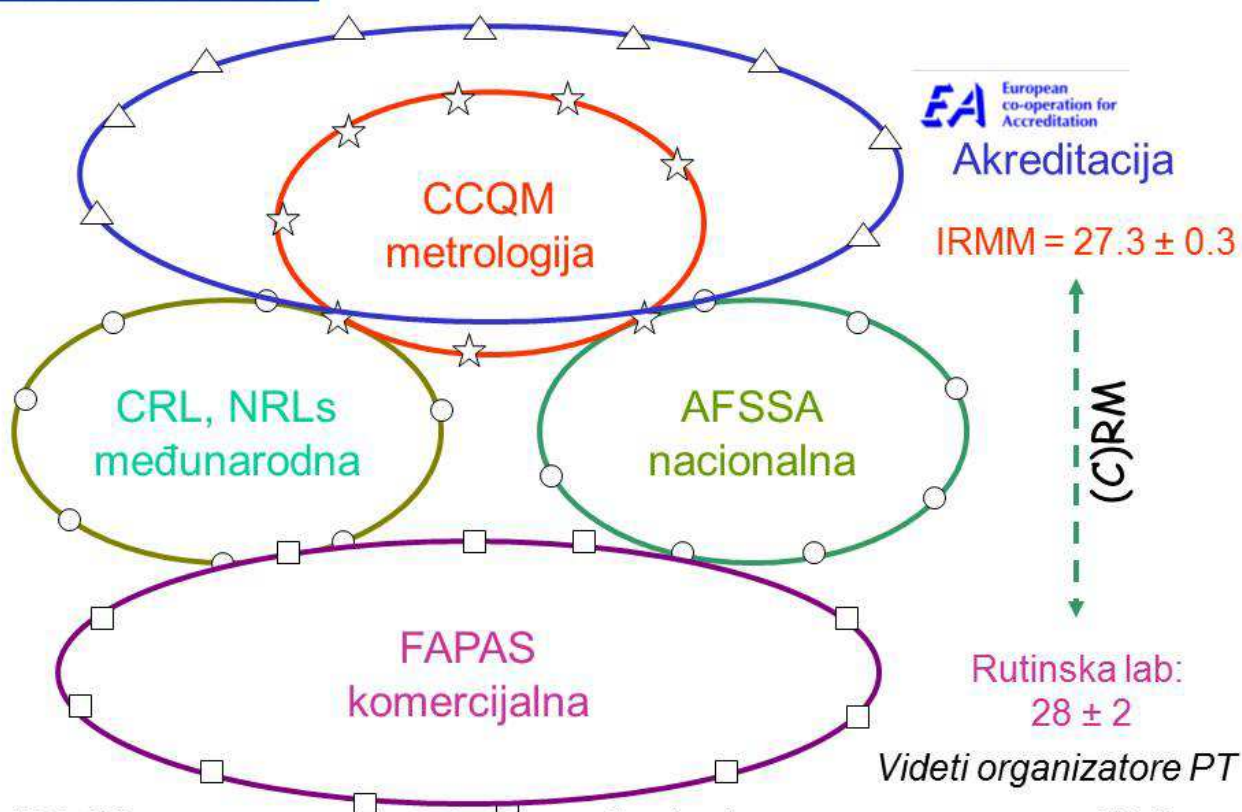
- CCQM (www.bipm.fr)
- IMEP / IRMM (www.imep.ws)
 - eksterna referentna vrednost, povezana sa međunarodnom mernom sposobnošću
 - podrška EA (European Cooperation Accreditation)
 - za pitanja u vezi sa EU direktivama, prelaženjem granica sektora i geografskih regiona
- FAPAS (www.fapas.com)
- AFSSA (www.afssa.fr)
- EA (www.european-accreditation.org)
- Regionalne referentne laboratorije (CRLs), nacionalne referentne laboratorije (NRL)
- Drugi → pogledati na www.eptis.bam.de
(evropski informacioni sistem o šemama za ispitivanje osposobljenosti)

30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 29

Međunarodna merna ekvivalentnost

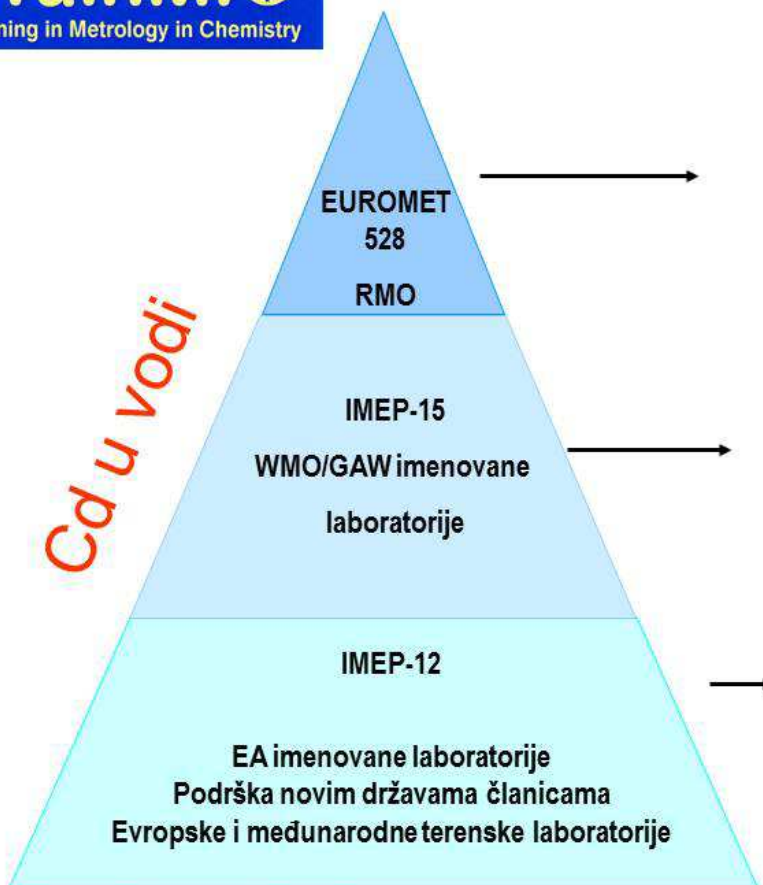


30 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Inter-Laboratory Comparisons-2

Slide 30

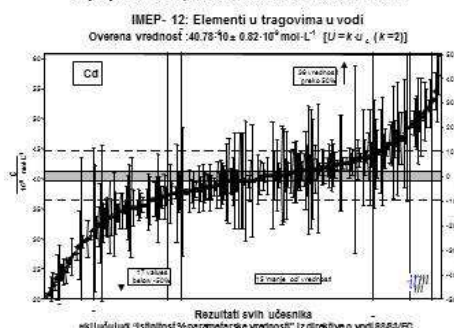
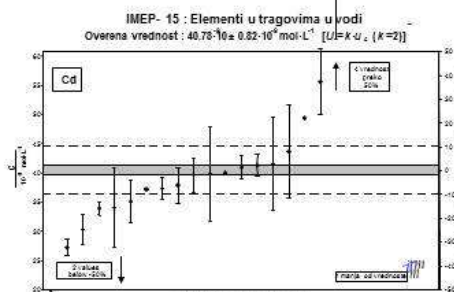
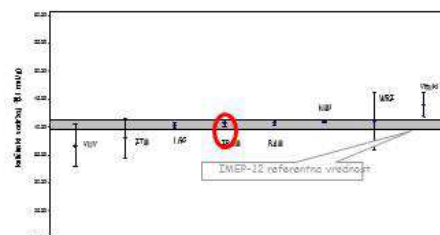
Cd u vodi



© European Communities, 2003-2007

Primer: Cd u vodi

EUROMET projekat 528 (Cd)



1) Pitanja ?

2) Ocena modula

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

3.8 Internal quality control in Serbian

Interna kontrola kvaliteta – QC

**Korišćenje kontrolnih karata zasnovano na
Nordtest/NICe (Nordic Innovation Centre)
Handbook TR569***

*** Engleska verzija može se skinuti sa
www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm**

© European Communities, 2003- 2009

Cilj ove prezentacije je

- Da opiše *ogovarajući za nameravanu upotrebu* sistem za internu kontrolu kvaliteta u hemijskim laboratorijama
- Da naučite osnove kako se postavlja i održava interna kontrola kvaliteta, kao i koja je relevantna literatura o internoj QC

Kontrola kvaliteta – zbog čega je neophodna?

- *Da se osiguraju usklađene performanse postupaka merenja*

Analitička kontrola kvaliteta može biti

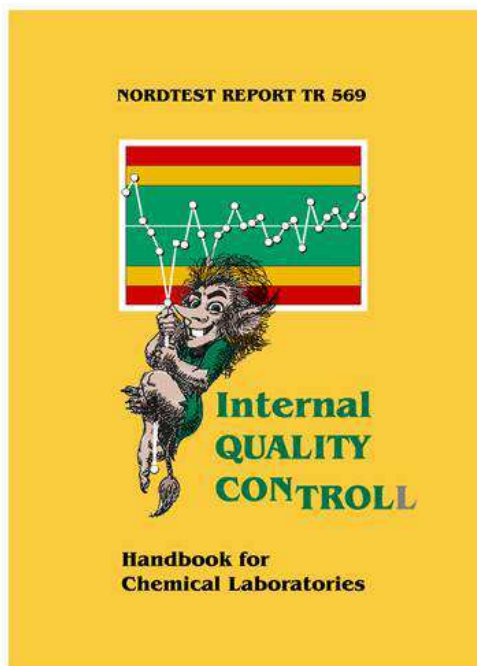
- Interna – ova prezentacija
- Eksterna – učešće u testovima ispitivanja osposobljenosti

- Šta je interna kontrola kvaliteta (QC)
- Principi interne QC
- X i R kontrolne karte
- Postavljanje kontrolnih granica
- Dnevna interpretacija QC
- Podaci iz kontrole kvaliteta za procenu merne nesigurnosti
- Zaključak

Prema ISO/IEC 17025 (2005) 5:9

- *“laboratorija mora da poseduje procedure kontrole kvaliteta radi praćenja valjanosti obavljanih ispitivanja. Dobijeni podaci moraju se zapisati tako da se mogu **detektovati trendovi** i, gde je pogodno, moraju se koristiti statističke tehnike za preispitivanje rezultata.”*
Praćenje može da obuhvata npr. redovno primenjivanje **interne kontrole kvaliteta**
- *“Podaci kontrole kvaliteta moraju biti analizirani, i gde se pronađe da su **izvan unapred definisanih kriterijuma**, moraju se primeniti planirane mere za otklanjanje problema i za **sprečavanje da se nekorektni rezultati pojave u izveštaju.**”*

*Nekada davno bilo je mnogo Trolova u nordijskim zemljama kao ovaj koga vidite na naslovnoj strani. Ponekad su nam dosađivali tako da imamo izreku tipa **Trol je spreman za nestašluk što znači da se dešavaju neke čudne stvari koje ne razumemo kao što je kontrolna vrednost u crvenom delu u QC dijagramu.***



Ovaj TrainMiC modul je zasnovan na Priručniku o kontroli kvaliteta 3. izdanje iz 2007.

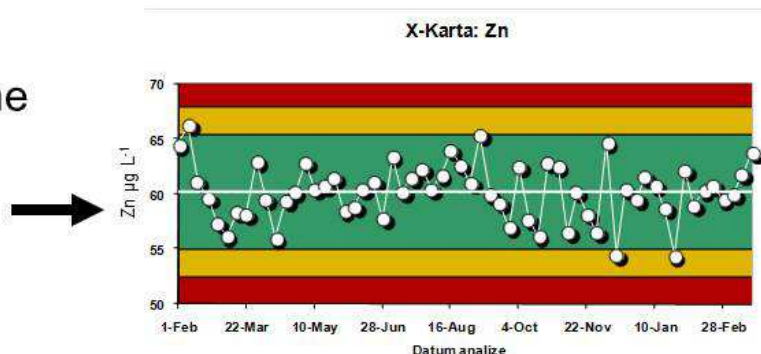
10. jun 2009.
© European Communities, 2003- 2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 5

Šta je interna QC u laboratoriji

- kontinualno praćenje i kritička procena sopstvenih analitičkih procedura i redovnih radnih aktivnosti laboratorije
- kontrola analitičkih procesa počev od ulaska uzorka u laboratoriju do analitičkog izveštaja ili kontrola samo kritičnih delova analitičkog procesa
- najvažniji alat je upotreba kontrolne karte

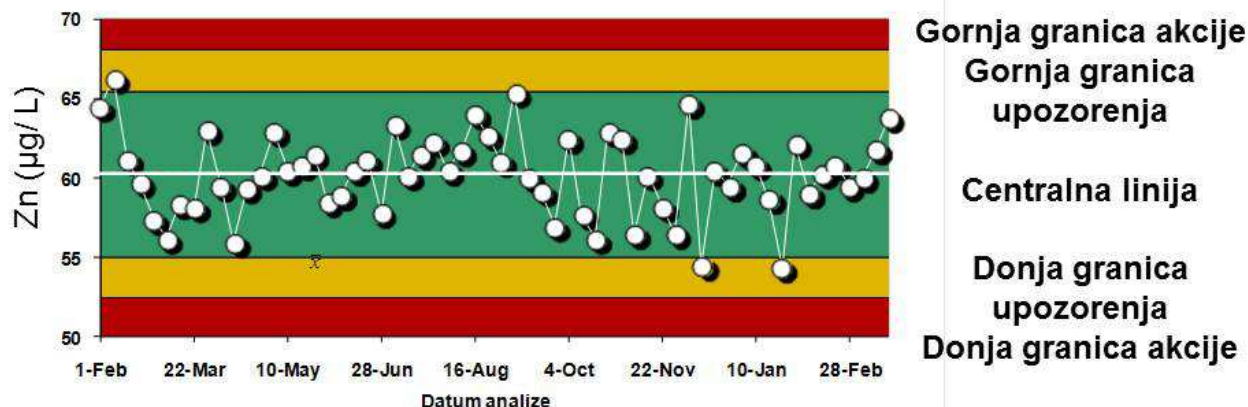


10. jun 2009.
© European Communities, 2003- 2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 6

U kontrolnoj karti crtate kontrolne vrednosti za kontrolni uzorak prema vremenu



Ovde je *kontrolna vrednost* ili izmerena vrednost \bar{x} ili srednja vrednost QC uzorka ucrtana u odnosu na vreme

10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 7

Vrsta kontrolnog uzoraka

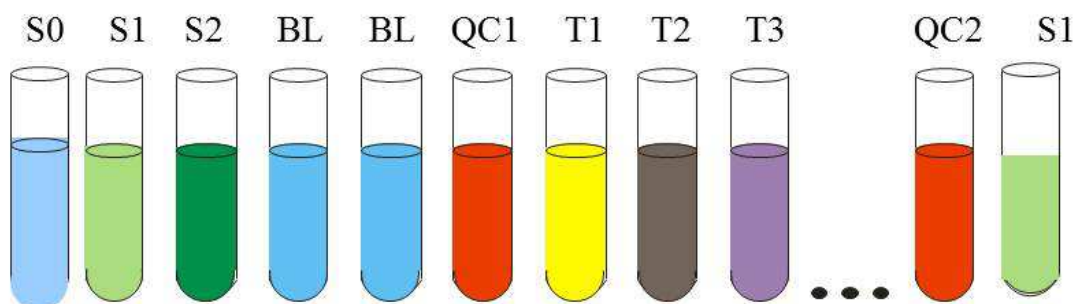
- In-house materijali
- Standardni rastvori ili formulacije
- Slepe probe
- Matriks ORM
- Ispitni uzorci

10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 8

Moguća postavka kontrole kvaliteta - analitička serija



S0..S2
BL
QC1..
T1...T3

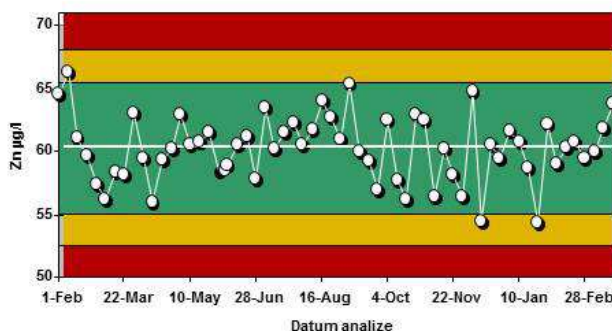
Standardni rastvori
Slepe probe
Uzorci za kontrolu kvaliteta
Ispitni uzorci

Rezultat Zn
= 85 µg /L

Rezultat Zn
= 63.8 µg /L

Principi interne QC - crtanje podataka na QC karti

X-Karta: Zn



Kontrolna
vrednost
Zn = 63.8
µg/ L

Sa uzorkom za kontrolu kvaliteta treba postupati isto
kao sa ispitnim uzorkom

ALI SAOPŠTITI

- Barem jednu više značajnu cifru
- **Sve kontrolne vrednosti**
 - Vrednosti ispod praga detekcije (LOD)
 - Vrednosti čak i ako su negativne

Uzorci sa
niskom
koncentracijom

Kontrolne vrednosti variraju - predlog u Nordtest priručniku je da se kontrolne vrednosti u:

zelenom području (u granicama upozorenja)
→ **izveštavaju se rezultati rutinskih uzoraka**

crvenom području (van granica akcije)
→ **ne izveštavaju se rezultati rutinskih uzoraka**

žutom području (između granica upozorenja i akcije)
→ **posebna pravila za procenu**

10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

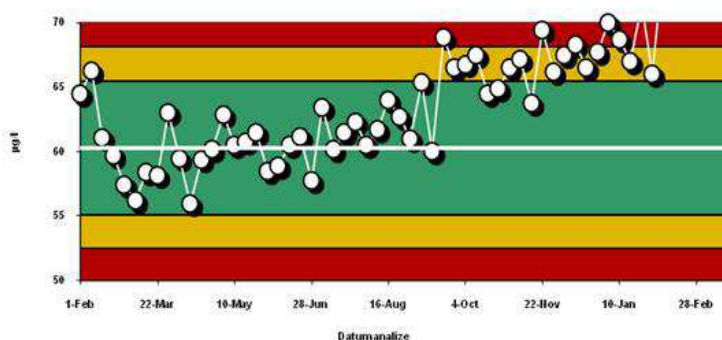
Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 11

X-karta sistematski i slučajni uticaji

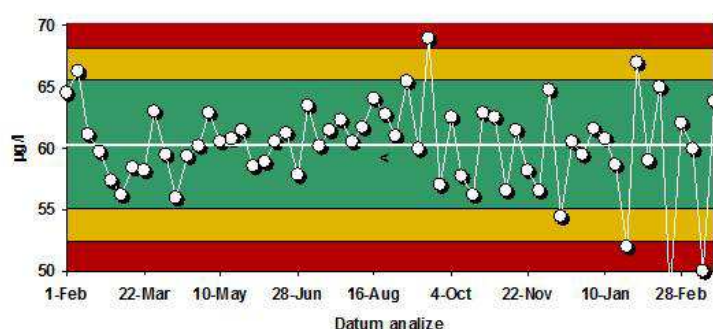
X-karta: Zn

Sistematski



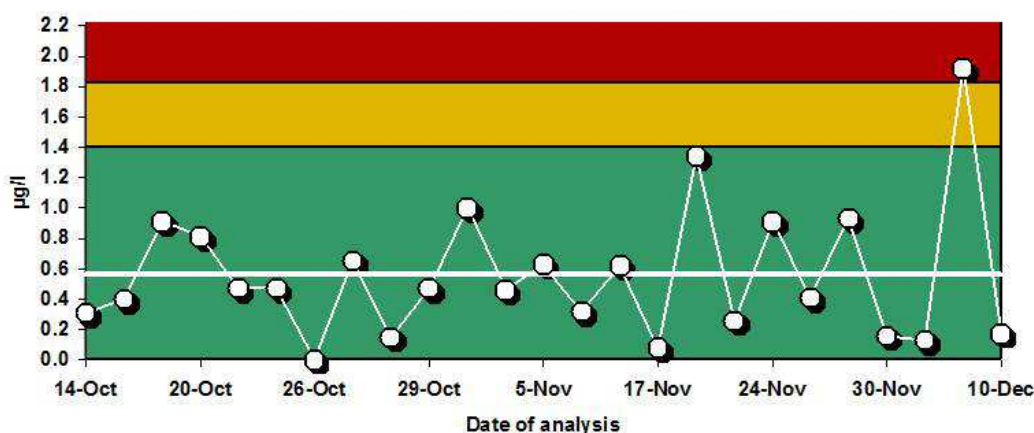
X-karta: Zn

Slučajni



10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

R-Chart: N_{NH4}



- centralnu liniju
 - gornju granicu upozorenja
 - gornju granicu akcije
- R (opseg) -karta ima*

Ucrtana
 $R = \max - \min$
 $r\% = (\max - \min) / \text{srednja vrednost} \times 100$

Kontrolni uzorci za X-karte
Zahtevi

Najbolje je koristiti velike partije stabilnih ispitnih uzoraka u odgovarajućim koncentracijama, a ako ne...

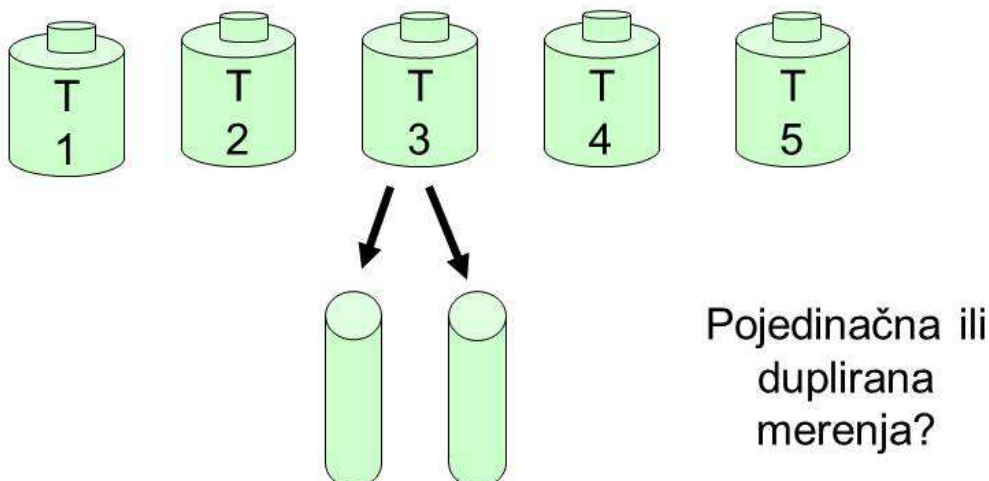
- po mogućstvu sličan matriks
- koncentracije u oblasti bitnih granica



Ostali zahtevi

- Homogenost – slična ispitnim uzorcima
- Stabilnost (za vreme upotrebe)
 - bez promena zbog ambalaže
 - bez promena zbog uzimanja pod-uzoraka
 - pravilno čuvanje
- Dovoljna količina za duži vremenski period

Za R i r% karte najbolje je izabrati među novim ispitnim uzorcima, T1... da idu u seriji i analizirati dva pod-uzorka



Postavljanje kontrolnih granica

Kontrolne granice mogu se postaviti:

- 1) Na osnovu karakteristika performansi metode t.j. standardne devijacije rezultata QC uzorka
 - nezavisno od zahteva za analitički kvalitet

Statističke kontrolne granice

- 2) Na osnovu zahteva korisnika
 - ako je tehnički moguće sa dobijenom standardnom devijacijom

Ciljne kontrolne granice

Kontrolne granice se postavljaju nezavisno od zahteva za kvalitet rezultata merenja.

1) Postavljanje PRELIMINARNIH granica:

Neophodno je 20-30 rezultata za pojedinačni QC uzorak da bi se izračunala standardna devijacija s , odgovarajuće granice upozorenja ($\pm 2s$) i akcije ($\pm 3s$)

2) Postavljanje pouzdanih FIKSNIH granica:

Potrebno je više od 60 rezultata za pojedinačni QC uzorak, u toku dužeg vremenskog perioda, npr. jedne godine da bi se izračunala standardna devijacija s , odgovarajuće granice upozorenja ($\pm 2s$) i akcije ($\pm 3s$)

Kontrolne granice su podešene na osnovu zahteva

- Standardna devijacija potrebna za kontrolnu kartu, s_{target} je procenjena iz zahteva za s_{RW} (reproduktivnost unutar laboratorije - **w**ithin laboratory **R**eproducibility)
- Granice upozorenja biće $\pm 2 s_{\text{target}}$
- Granice akcije biće $\pm 3 s_{\text{target}}$
- U analizama sa više analiziranih supstanci ciljne kontrolne granice mogu se koristiti za one analizirane supstance koje su manje bitne

Srednja centralna linija

Srednja vrednost je procenjena iz kontrolnih vrednosti dobijenih tokom dužeg vremenskog perioda, npr. jedne godine.

Centralna linija je postavljena na ovu srednju vrednost.



Referentna centralna linija

Kontrolni uzorak je referentni materijal ili dobro karakterizovan materijal.

Centralna linija je podešena na nazivnu vrednost.

Dnevna interpretacija QC Kontrolne vrednosti izvan kontrole

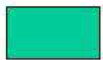

Procedura je **izvan** kontrole ukoliko:

-  • je kontrolna vrednost izvan granica akcije,
-  • je kontrolna vrednost između granica upozorenja i granica akcije i barem jedna od prethodne dve kontrolne vrednosti je takođe između granica upozorenja i akcije

U ovom slučaju analitički rezultati se obično ne mogu saopštiti



- Moraju se preduzeti korektivne mere
- Svi uzorci od prošle provere QC moraju se ponovo analizirati

Metoda je **pod** kontrolom ukoliko:

-  • je kontrolna vrednost u okviru granica upozorenja
-  • je kontrolna vrednost između granica upozorenja i akcije i ako su prethodne dve kontrolne vrednosti bile u okviru granica upozorenja

*U ovom slučaju analitičar može da saopšti
izveštaj sa rezultatima
ali...*

Procedura je **pod** kontrolom ali se može smatrati da je **izvan statističke kontrole** ako su sve kontrolne vrednosti unutar granica upozorenja i ako:

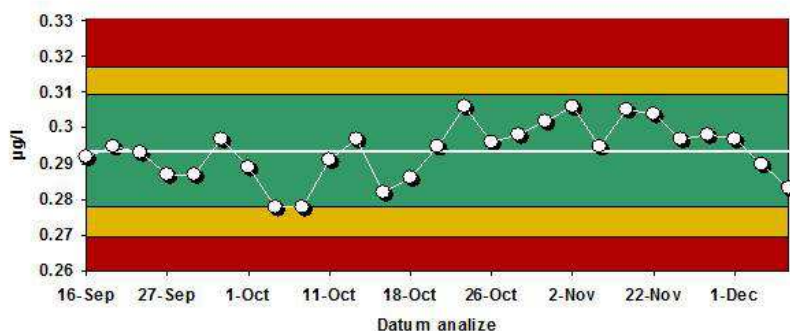
-  • sedam uzastopnih kontrolnih vrednosti imaju istu osobinu - vrednosti se povećavaju ili opadaju
-  • 10 od 11 uzastopnih kontrolnih vrednosti leže sa iste strane centralne linije

*U ovom slučaju analitičar može da saopšti izveštaj sa
rezultatima analiza ali moguće je da se pojavi problem*

Bitni trendovi treba da se otkriju što je ranije moguće, i svaka laboratorija treba da donese odluku u svom poslovniku o kvalitetu kako da postupa sa ovim trendovima.

Dopuštamo mala, privremena odstupanja od normalne raspodele sve dok su svi podaci unutar kontrolnih granica.

X-Karta: Pb



Dvanaest kontrolnih vrednosti su iznad centralne linije. Svih dvanaest rezultata su unutar granica upozorenja. Procedura je pod kontrolom i mogu se saopštiti rezultati. *Ali i dalje je diskutabilno...*

U ISO 8258 **takođe** ima još pravila, npr.

- Devet tačaka u nizu sa jedne strane centralne linije
- Šest tačaka rastućih ili opadajućih
- Četrnaest tačaka u nizu koje variraju gore i dole

U Westgard pravilima (www.westgard.com) **takođe** ima još pravila npr.

- Četiri tačke u nizu između granice akcije i upozorenja

Svaka laboratorija treba da odluči u poslovniku o kvalitetu kako da postupa sa ovim trendovima

Promena uzorka kontrole kvaliteta

- Paralelno analizirati stare i nove kontrolne uzorke
- Koristite novu srednju vrednost za preliminarnu centralnu liniju
- Ako je sličan nivo koncentracije može se koristiti s iz prethodnog uzorka kontrole kvaliteta za postavljanje granica akcije i upozorenja

Odbacivanje nekonzistentnih tačaka kada se procenjuju kontrolne granice

- Kada postavljate granice akcije/upozorenja koristite
 - Grubbs test za nekonzistentne vrednosti (outlier)
 - Odbaciti vrednosti $>$ srednja vrednost $\pm 4 s$

Zaključak - opšta pravila u QC

1) Podesiti fiksne granice akcije i upozorenja na osnovu

- najmanje godinu dana kontrole kvaliteta
- > 60 podataka

Komentar: Sa 60 podataka **samo** promena od $> 30\%$ od s je značajna (95 %) - iz statističkog F-testa

2) Podesiti fiksnu centralnu liniju na osnovu

- Najmanje godinu dana kontrole kvaliteta
- > 60 podataka

Komentar: Sa 60 podataka promena u položaju centralne linije od više od $0,35 s$ je značajna (95 %) - iz statističkog t-testa

- 3) Broj ponavljanja mora biti isti za kontrolne i ispitne uzorke
- 4) Analiza većeg broja elemenata
 - Predložiti ciljne granice akcije i upozorenja
- 5) Ucrtati **sve** kontrolne vrednosti
- 6) Van kontrolnih vrednosti
 - Ucrtati **sve** vrednosti van kontrole
 - Samo dva pravila za izvan kontrole
 - 3 s – jedna vrednost izvan granica akcije
 - 2 s – dve od poslednje tri između granica upozorenja i akcije

Podaci iz kontrole kvaliteta će dati tip A procene koja može da se koristi pri proceni merne nesigurnosti

- **Reproduktivnost unutar laboratorije – iz X-karata**
- **Ponovljivost na ispitnim uzorcima – iz R-karata**

Tri osnovne stvari

- Ciljne kontrolne granice – morali bismo ispuniti zahteve klijenata
- Fiksne kontrolne granice i centralna linija – važna je potreba za velikim brojem podataka u dugom vremenskom periodu npr. od godinu dana da bi se dobile postojeće kontrolne granice i centralna linija
- Sve kontrolne vrednosti su prihvatljive u zelenom području

Zašto QC?

QC će nam pokazati da li postupak merenja i dalje funkcioniše kao u vreme validacije – da li moja procedura i danas funkcioniše?

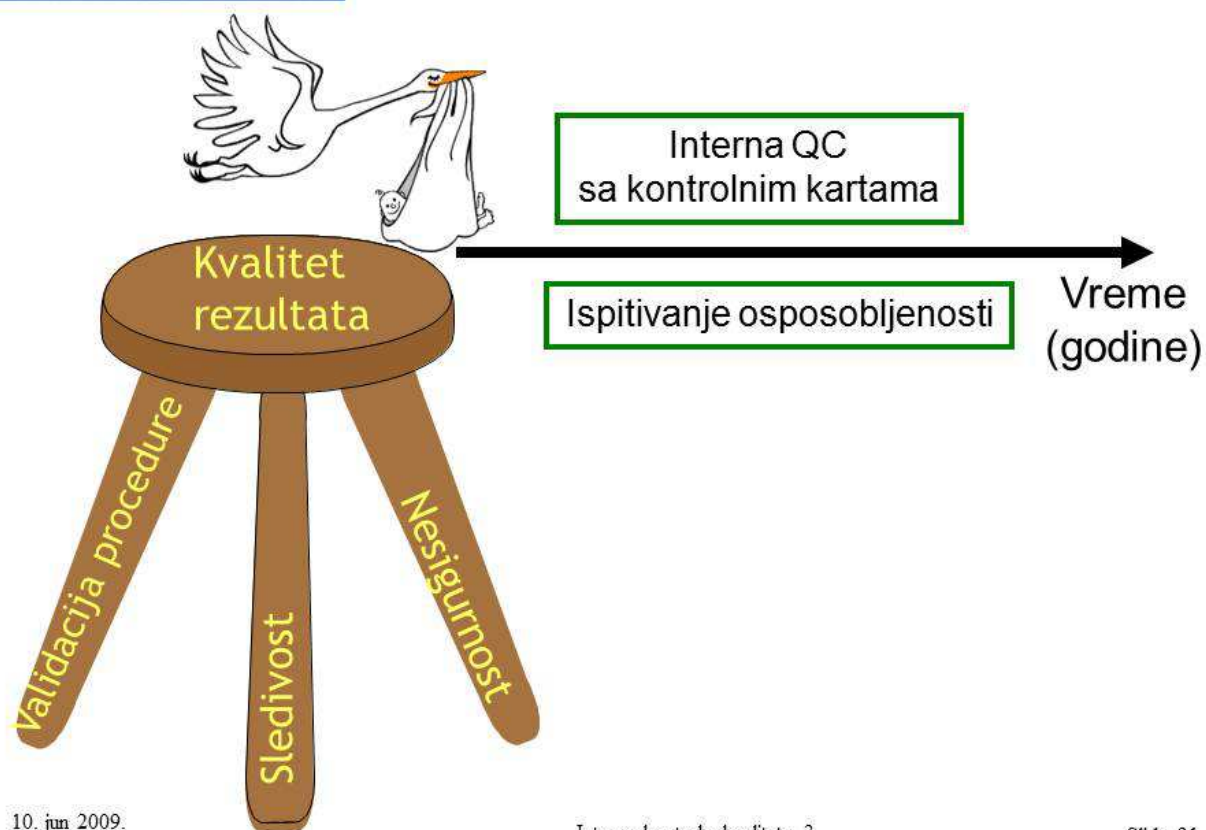
Reference za QC

Opšte reference za QC

- ISO 7870-1:2007 Kontrolne karte - Deo 1:
Prikazuje ključne elemente i filozofiju pristupa preko kontrolnih karata i pregled osnovnih principa i koncepata
- ISO 8258:1991 – Uopšteno o Shewhart kontrolnim kartama (korekcija 1993). Pod revizijom

Reference za QC za hemijske laboratorije

- ISO 7873:1993 – O kontrolnim kartama sa granicama upozorenja
- IUPAC 1995 – Harmonizovane smernice za internu kontrolu kvaliteta u laboratorijama za analitičku hemiju,
- RSC, AMC Technical brief No. 9 Feb 2002 –
O QC zasnovano na duplikatima rutinskih test uzoraka
- Nordtest TR 569 2007 (prvo izdanje 2005) Interna QC
- ISO/DIS 13530.2 2008 QC za analizu voda



10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 31

1) Pitanja ?

2) Ocena modula

10. jun 2009.
© European Communities, 2003-2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 32

Copyright notice

© European Communities, 2003 - 2009

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito. Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

10. jun 2009.

© European Communities, 2003-2009

Interna kontrola kvaliteta 3

Slide 33



Uzorkovanje kao deo postupka merenja

© European Communities, 2003-2007



Pregled

- Definicija
- Zašto uzorkovanje
- Polja interesovanja
- Standardi
- Prevencija promene uzorka
- Merna nesigurnost
- Primeri

Uzorak: "Deo materijala izabran iz veće količine materijala."

Uzorkovanje: "Proces uzimanja uzorka."

Plan uzorkovanja: "Dogovor po kome se izvodi program uzorkovanja ."

Uređaj za uzorkovanje: "Aparat / pribor za uzimanje uzorka."

Inkrement: "Pojedinačni deo materijala uzet jednom upotrebom uređaja za uzorkovanje."

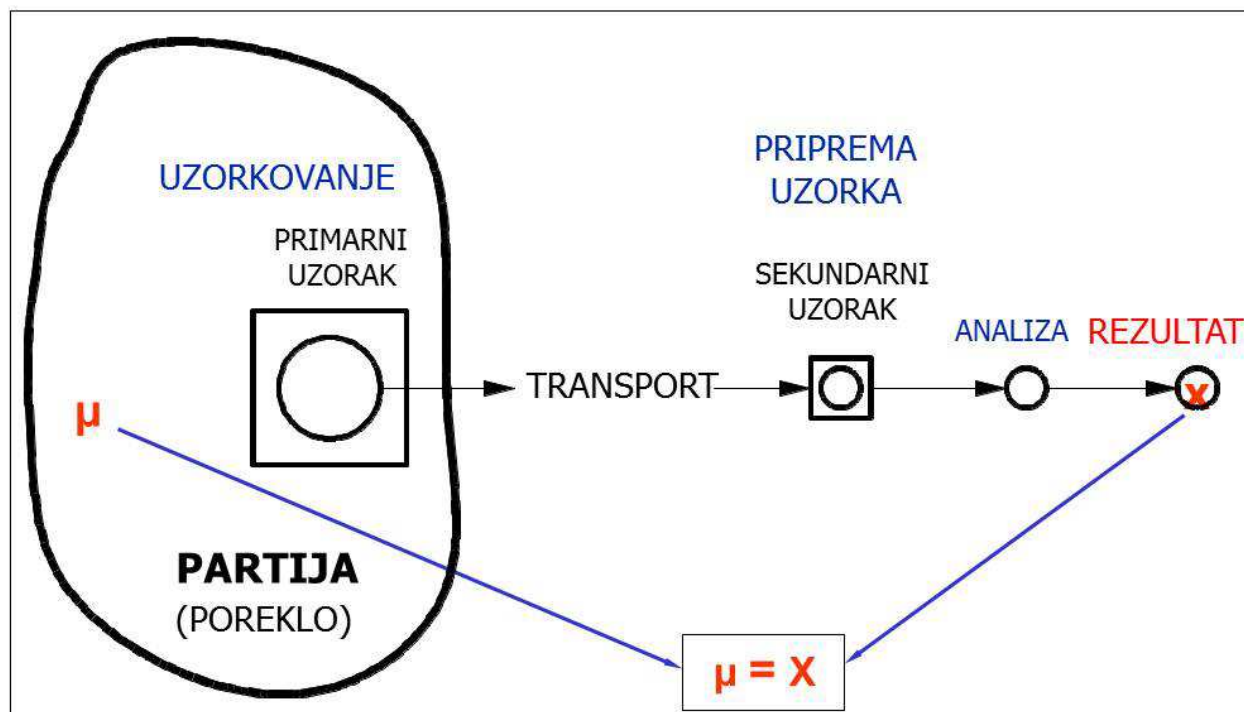
Primarni uzorak: "Skup jednog ili više inkrementa ili jedinica inicijalno uzetih iz populacije."

Reprezentativni uzorak: "Uzorak nastao kao rezultat plana uzorkovanja za koji se očekuje da adekvatno predstavlja svojstva od interesa u matičnoj populaciji."

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

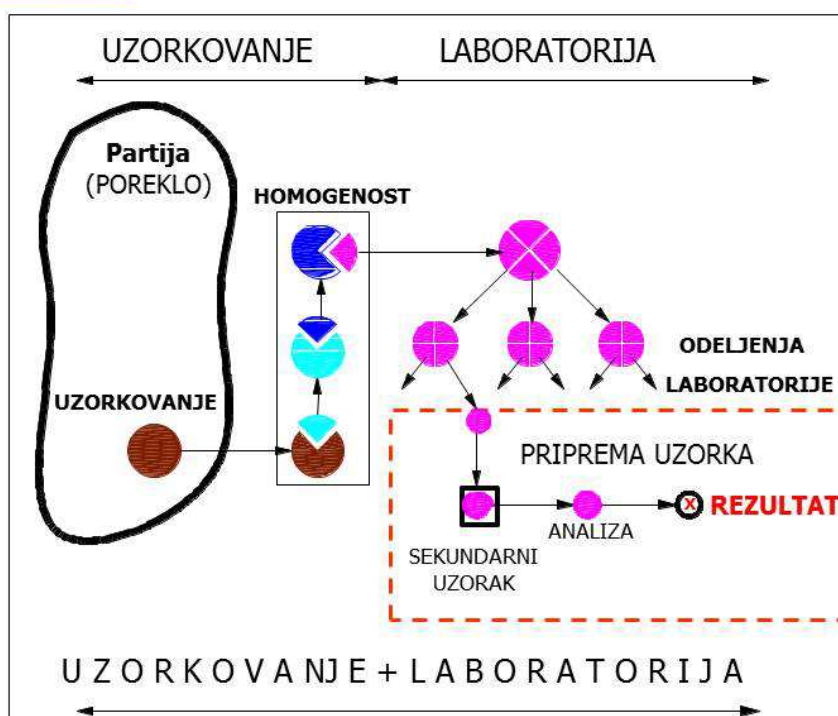
Slide 3



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 4



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

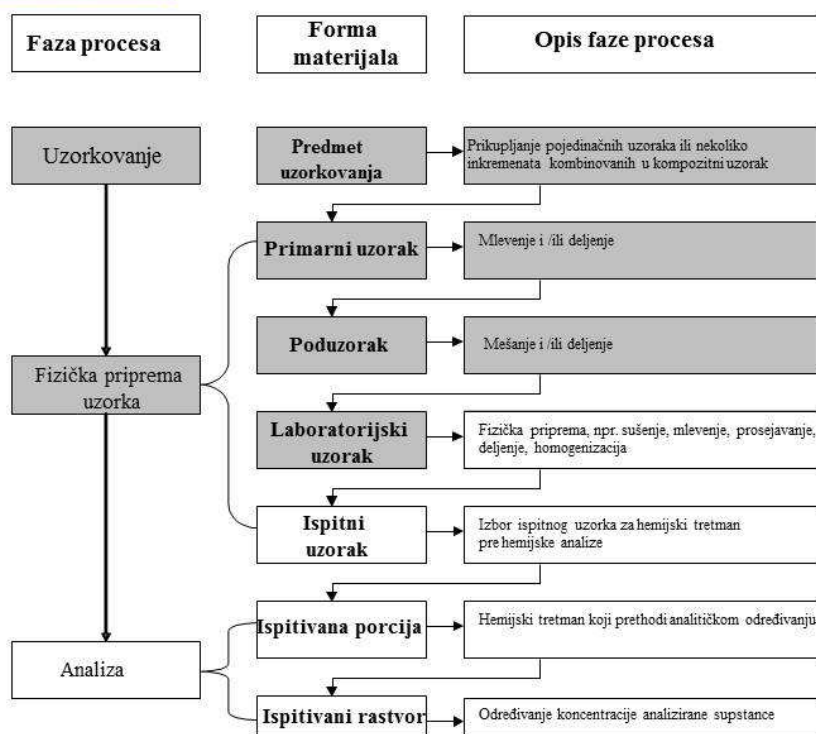
Slide 5

Šematski dijagram tipičnog procesa merenja uključujući uzorkovanje, fizičku pripremu uzorka uključujući transport i analizu.

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 6



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

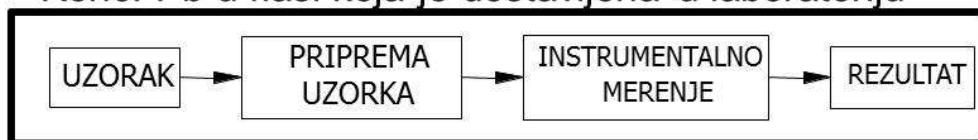
Sampling-1

Slide 7

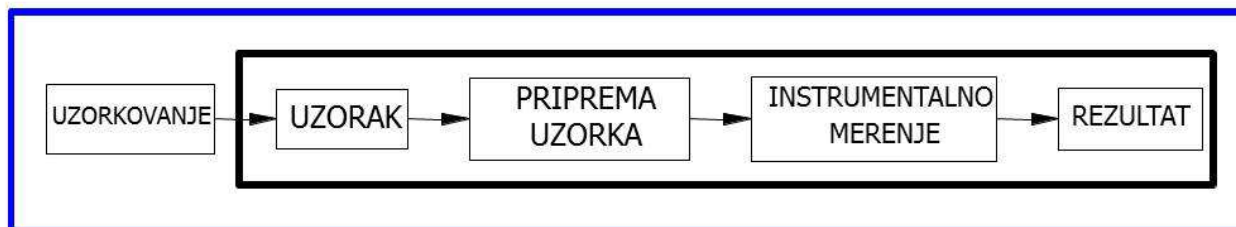
Šta je merena veličina?

Šta merimo?

Konc. Pb u flaši koja je dostavljena u laboratoriju



Prosečna mesečna konc. Pb u reci X u tački Y.



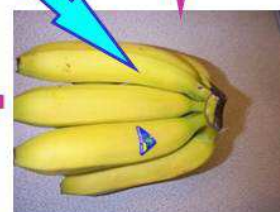
8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 8



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007



Uzorkovanje!
Gde? Šta?



Sampling-1

Slide 9

Gde uzorkovati vodu?



8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 10

- Ishrana (sirova hrana, industrijski prerađena hrana)
- Poljoprivreda (biljne kulture, životinje)
- Životna sredina (vazduh, voda, zemljište)
- Medicinske i zdravstvene usluge

**Milioni € godišnje
se potroše na ispitivanja**

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 11

Tipovi uzoraka

- Čvrsti
- Tečni (fluidi)
- Gasoviti
- Kombinacija različitih agregatnih stanja

Primer kombinovanog agregatnog stanja

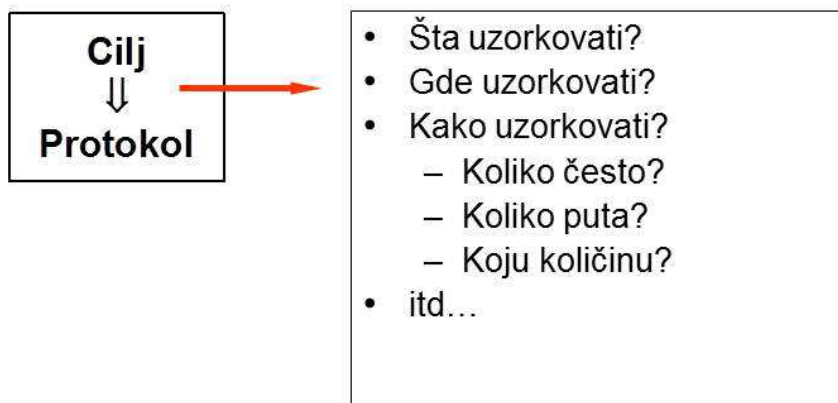
Otpadna voda koja sadrži:

- Rastvoreni materijal
- Suspendovan materijal
- Gasove (rastvorene, suspendovane)

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 12



- Pojedinačno uzorkovanje \Rightarrow da se sagleda sadašnje stanje
- Redovno praćenje - monitoring (u vremenskim intervalima)

Mora se izvesti vrlo pažljivo!

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 13

Homogenost

- Partija može biti nehomogena, stoga je potrebno izvršiti uzorkovanje (na pogodan način)
- Poduzorak može biti nehomogen
- Npr. mešanje/mućkanje pre analize

Stabilnost analizirane supstance

- Hemijske promene (oksidacija, redukcija, taloženje)
- Fizičke promene: (*temperatura i pritisak*)
- Mikrobiološka aktivnost (biodegradacija, rast)
- Kontaminacija

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 14

- Različiti problemi/pitanja
Različiti ciljevi
- Raznolikost protokola za uzorkovanje odgovarajućih predviđenoj nameni

razne strategije uzorkovanja

- Sastojci hrane
- Zagađenje vode, vazduha i zemljišta
- U vezi sa biljkama, životinjama
- Serum, krv, urin...

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 15

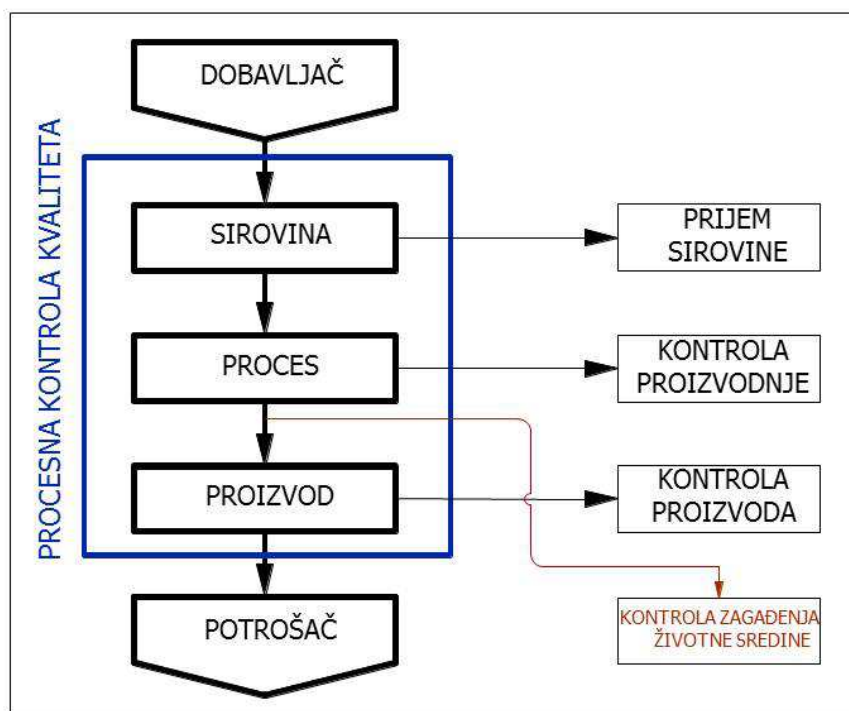
Strategije uzorkovanja

Uzorkovanje	<ul style="list-style-type: none"> • Lokacija • Metoda (<i>standardizovana?</i>) • Frekvencija • Količina uzorka • Aparati (<i>oprema za uzorkovanje...</i>) • Posude za uzorke (<i>tip, priroda/materijal, kapacitet</i>) • Označavanje uzoraka • Odredište laboratorije
Laboratorija	<ul style="list-style-type: none"> • Registrovanje • Prostorija za uzorkovanje • Tip uzorka • Homogenost • Stabilnost • Merenje (<i>analizirana supstanca, matriks</i>) • Koncentracija • Analitičko izvođenje

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 16



8 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 17

Industrija:

- Prehrambena
- Farmaceutska
- Hemijska
- Metalna
- Papirna
- ...

Životna sredina:

- Zemljište
- Voda
- Vazduh

Standardi

Organizacije koje donose standarde	Oblasti	Podoblasti
Međunarodni: <ul style="list-style-type: none"> • ISO • CEN • ANSI • ASTM • MIL Nacionalni:	<ul style="list-style-type: none"> - Hrana - Voda - Zemljište - Vazduh - Materijali - Hemikalije - Kliničke svrhe 	<ul style="list-style-type: none"> - Biljna i životinjska - Voda za piće, otpadna voda - Zemljište, otpad - Čestice, gas - Fosilna goriva, polimeri - Droge, đubriva, lekovi - Serum, krv, urin

[AT] • ON	[EE] • EVS	[IE] • NSAI	[NL] • NEN
[BE] • IBN/BIN	[ES] • AENOR	[IS] • IST	[NO] • SN
[CH] • SNV	[FI] • SFS	[IT] • UNI	[PL] • PKN
[CY] • CYS	[FR] • AFNOR	[LT] • LST	[PT] • IPQ
[CZ] • CNI	[GB] • BSI	[LU] • SEE	[SE] • SIS
[DE] • DIN	[GR] • ELOT	[LV] • LVS	[SI] • SIST
[DK] • DS	[HU] • MSZT	[MT] • MSA	[SK] • SUTN

8 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 18

ISO 5567 Kvalitet vode - Uzorkovanje - Delovi 1 - 20

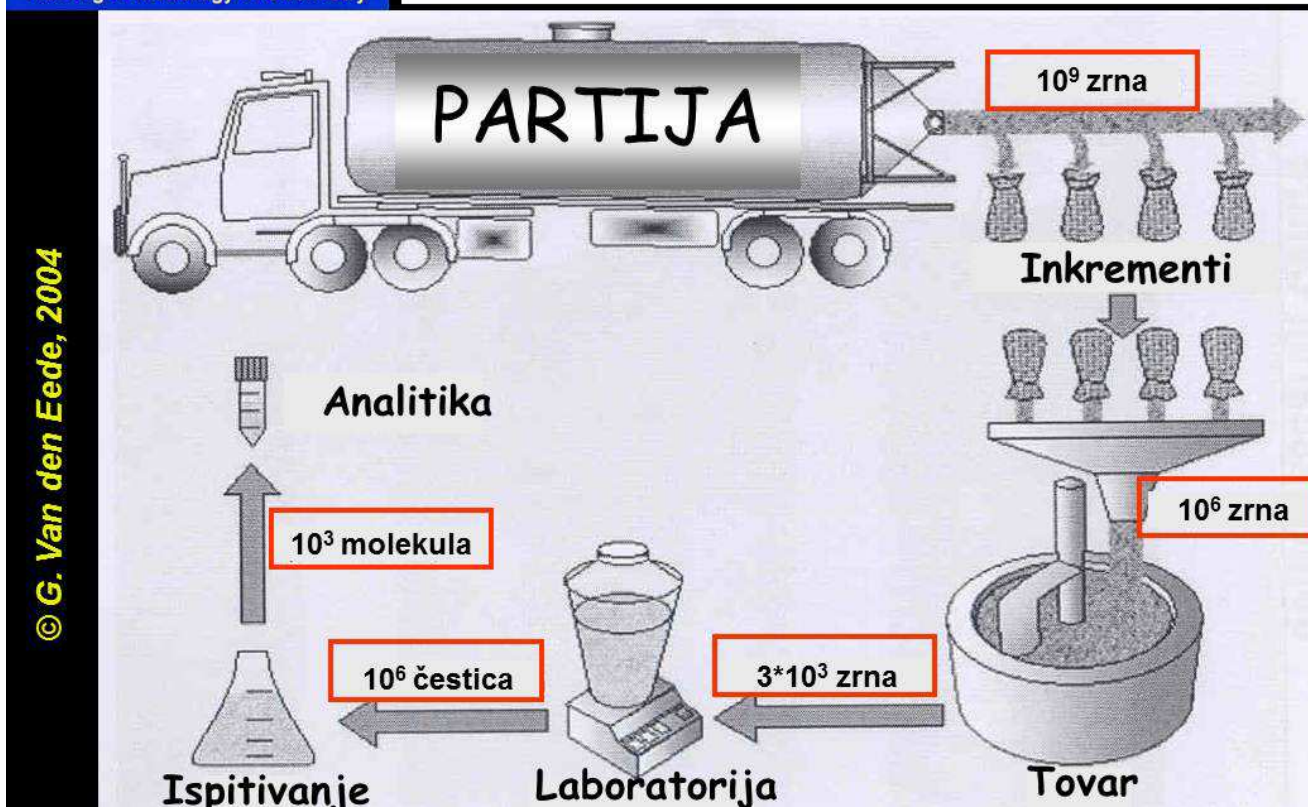
Deo	Naslov	Godina
1	Uputstvo za dizajniranje programa uzorkovanja	1980
2	Uputstvo za tehnike uzorkovanja	1991
3	Uputstvo za čuvanje i rukovanje uzorcima vode	2003

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

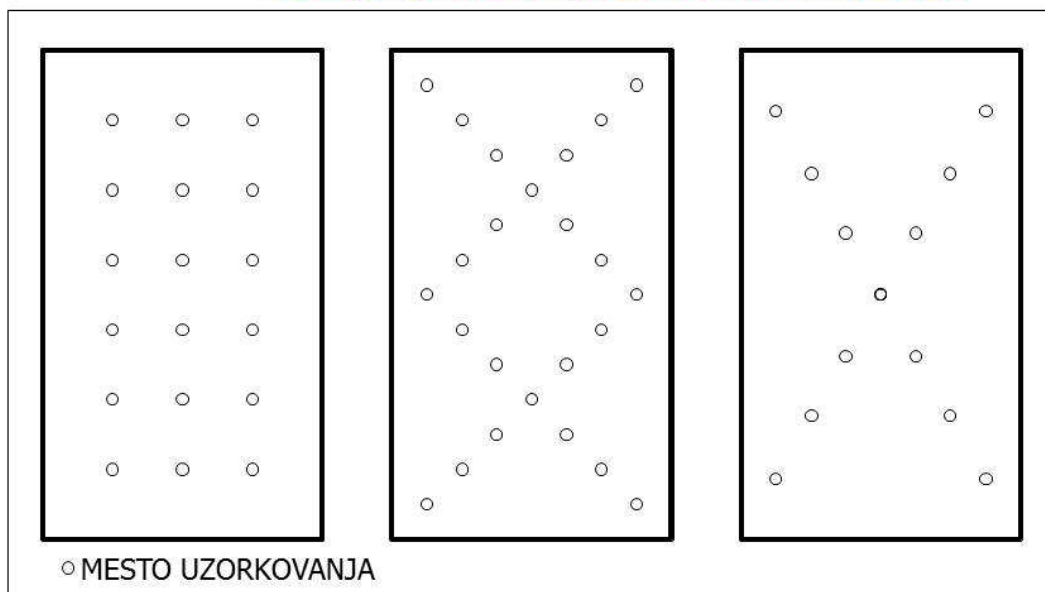
Sampling-1

Slide 19

Uzorkovanje čvrstih uzoraka



Da li je ovo zemljište kontaminirano?



Da li će ovi protokoli dovesti do istog zaključka?

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 21

Kapljičasti uzorak

Složen uzorak:

Proporcionalan vremenu :

Konstantna zapremina uzorkovana u redovnim intervalima
[$V = \text{const.}$ i $\Delta t = \text{const.}$]

Proporcionalan protoku (Q):

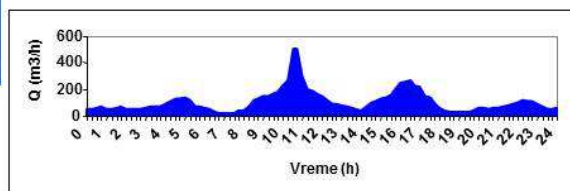
Promenljive zapremine u redovnim intervalima
[$V = f(Q)$ i $\Delta t = \text{const.}$]

Konstantna zapremina u promenljivim intervalima
[$V = \text{const.}$ i $\Delta t = f(Q)$]

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

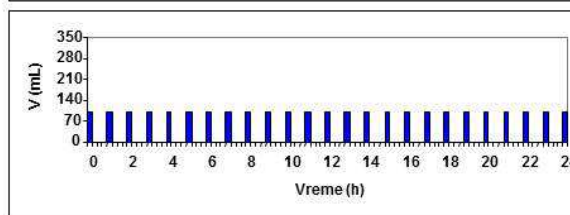
Sampling-1

Slide 22



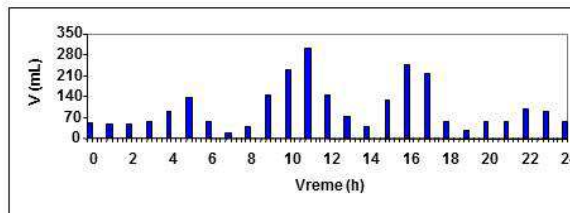
Protok

a)



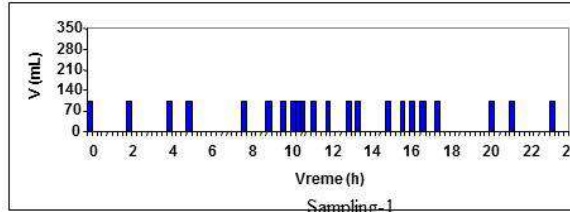
$V = \text{Konstantno}$
 $\Delta t = \text{Konstantno}$

b)



$\Delta t = \text{Konstantno}$
 $V = f(Q)$

c)



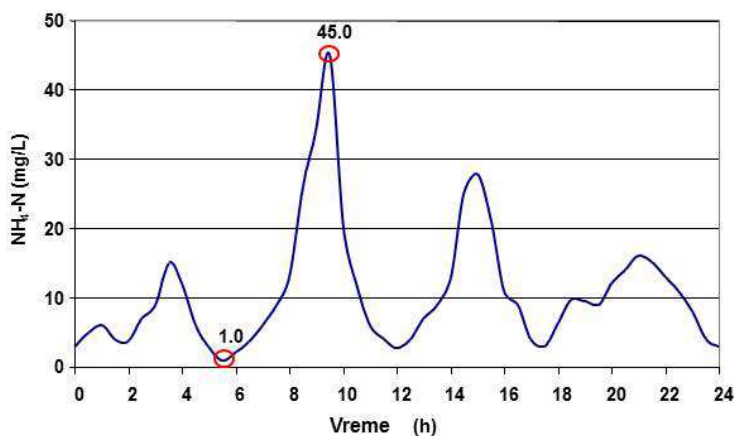
$V = \text{Konstantno}$
 $\Delta t = f(Q)$

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Slide 23

Fabrička otpadna voda - šta tražimo ?

Merena veličina: Amonijum u otpadnoj vodi

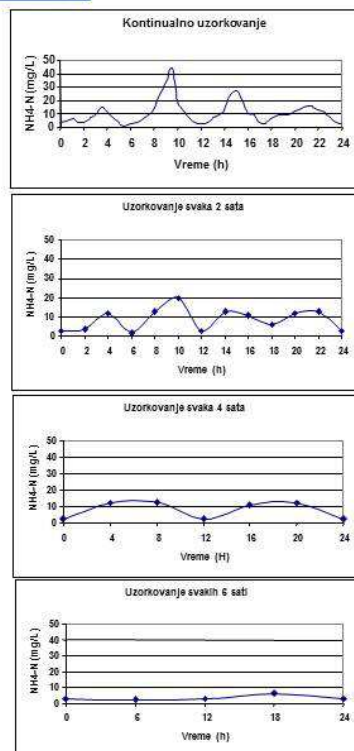


- maksimum?
- prosek?
- varijacija vremena?

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 24



8 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Vremenski interval uzorkovanja

Uzorkovanje	MIN	SR	MAX
Kontinualno (mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$)	1.0	10.7	45.0
Svaka 2 sata (mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$)	2.0	8.8	20.0
Svaka 4 sata (mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$)	2.7	8.1	13.0
Svakih 6 sati (mg/L $\text{NH}_4\text{-N}$)	2.1	3.4	6.4

Sampling-1

Slide 25

Uzorkovanje gasova

Poreklo gasova

Gde uzorkovati?

- U dimnjaku (topao, korozivan, težak pristup)
- U neposrednoj blizini (postavljeni detektori)
- U okolini (blizu/daleko)

Kontinualno praćenje

kontrola prekoračenja granica
zaustavljanje ili smanjenje proizvodnje

- Merenje protoka
- Vetar, pritisak, temperatura
- Stabilnost u vremenu (CO_2 , SO_2 , NO_x , H_2O , čvrste čestice...)

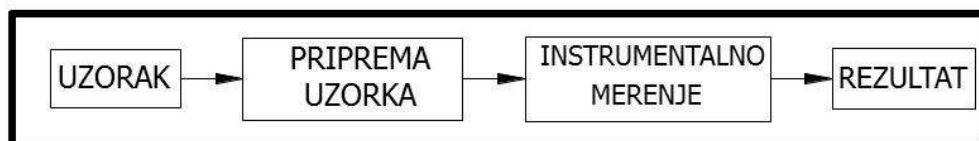


8 May 2007

© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 26

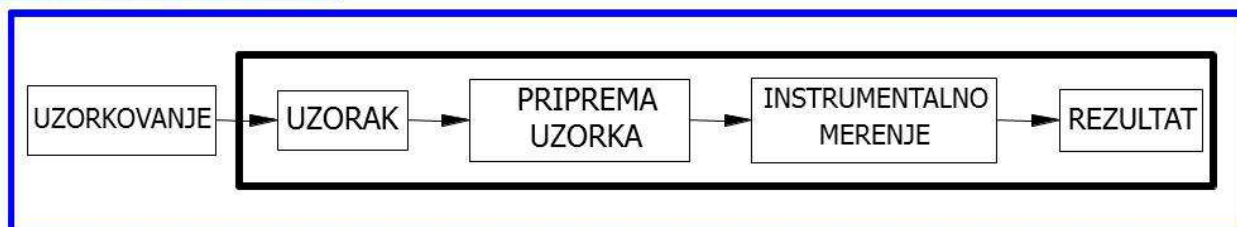


Modul "Merna nesigurnost"

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 27



$$u_{ukupno}^2 = u_{uzorkovanje}^2 + u_{prapr.uzorka}^2 + u_{analiza}^2$$

$$u_c = u_{ukupno} = \sqrt{(u_{uzorkovanje}^2 + u_{prapr.uzorka}^2 + u_{analiza}^2)}$$

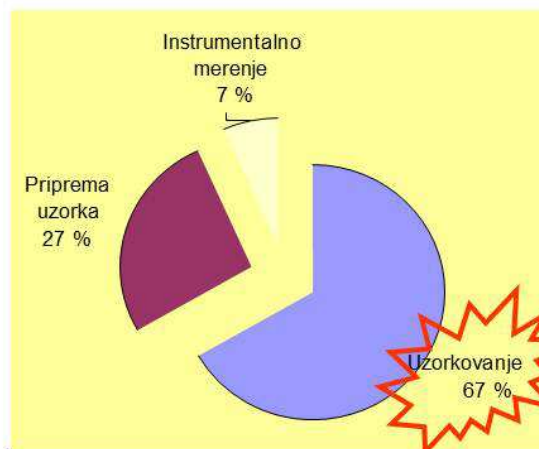
$$U = 2u_c$$

Doprinos od:

- Uzorkovanja
- Pripreme uzorka
- Instrumentalnog merenja

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1



Slide 28

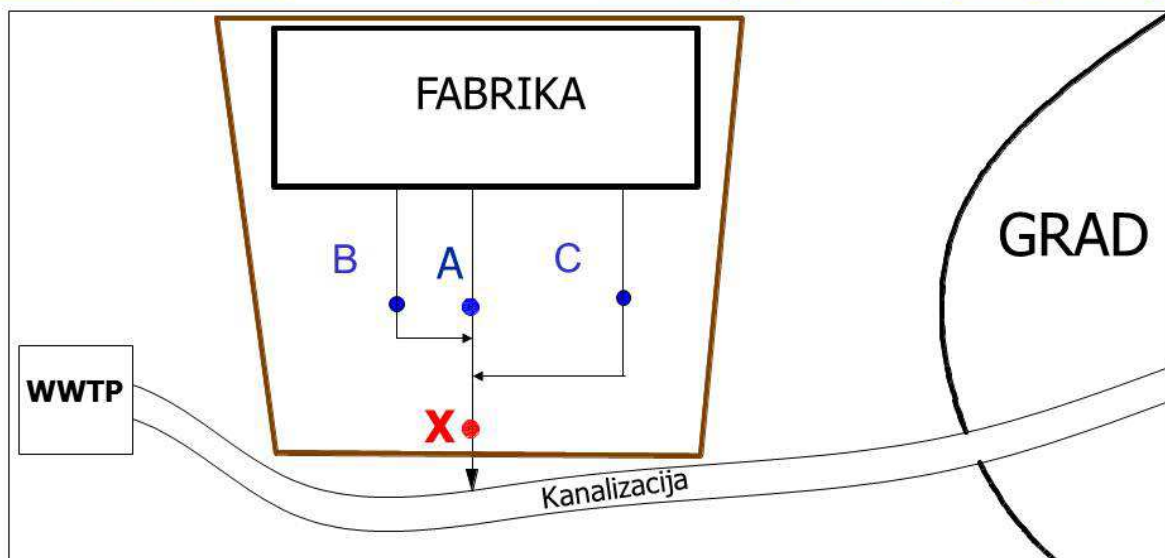
- Kontaminaciju uzorka (*strani materijal u uzorku*)
- Gubitke (*adsorpcija, kondenzacija, taloženje, reakcije, degasifikacija, itd.*)
- Promene hemijskog sastava (*čuvanje*)
- Promene fizičkog stanja (*aglomeracija, raspadanje čestica, vlaga, itd.*)
- Grube greške (*pogrešno označeni uzorci, nedostatak znanja, nepažljivost, itd.*)
- Namerne greške (*prevara, fasifikat, itd.*).

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 29

Ko šta radi?
Praćenje fabričkog zagađenja



1) Praćenje protoka; $Q_x \gg Q_A$

2) Pronađeno je da je u tački B : $Q_x > Q_A + Q_B$

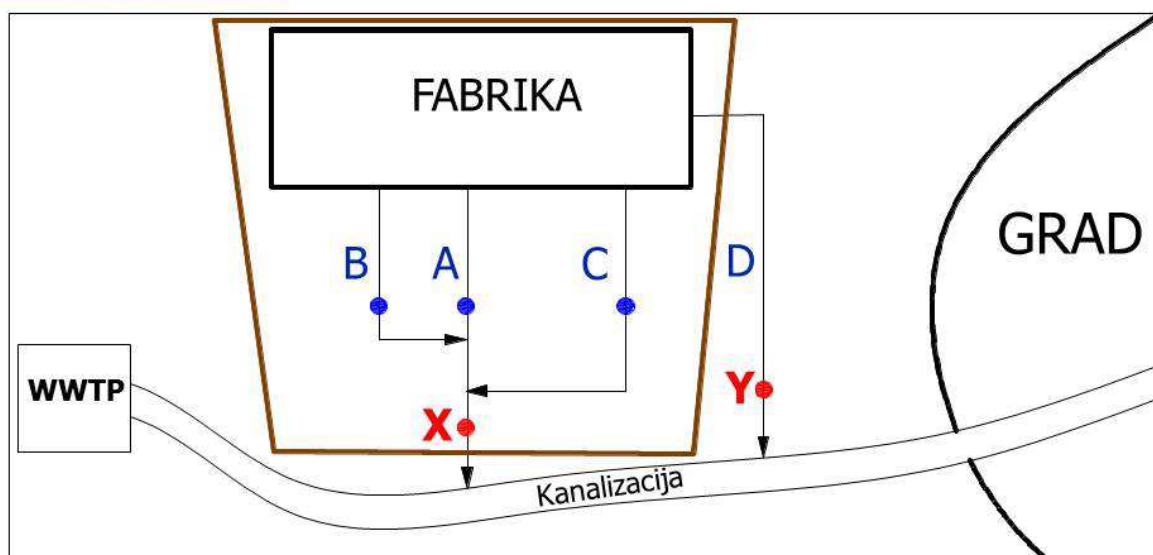
3) Pronađeno je da je u tački C : $Q_x = Q_A + Q_B + Q_C$

da li je to sve?

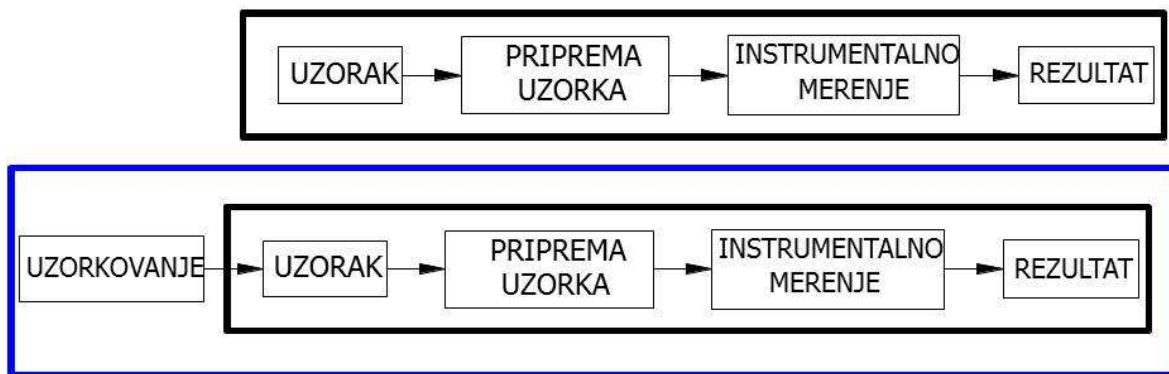
8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 30



Ukupan uticaj fabričkog zagađenja: *praćenje X i Y*



- Dve situacije ↑
- Trebalo bi uzeti u obzir mernu nesigurnost za sve korake za koje smo odgovorni
- Svako uzorkovanje zahteva sopstveni protokol.

- EPA: Priprema protokola za uzorkovanje zemljišta: Tehnike i strategija uzorkovanja, EPA/600/R-92/128 jul 1992.
- M.H. Ramsey, Uzorkovanje kao deo za donošenje odluka, predavanje u IRMM, 2005.
- W. H. O. Ernst, Uzorkovanje biljnih materijala za hemijske analize, Zagađenje okoline, Knjiga 93, izdanje 3, 1996, Page 366.
- Uzorkovanje i priprema uzoraka, Sveobuhvatna analitička hemija, Knjiga 43, 2003.
- S. Roy, A.-M. Fouillac, Nesigurnosti povezane sa uzorkovanjem i njihov uticaj na hemijske analize površinske vode, Pravac u analitičkoj hemiji, Knjiga 23, broj. 3, 2004, 185-193.

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 33

1) Pitanja ?

2) Ocena modula

8 May 2007
© European Communities, 2003-2007

Sampling-1

Slide 34

Obaveštenje o autorskim pravima
© European Communities, 2003-2007

Umnožavanje ili prevod bilo kog dela ovog rada bez dozvole European Communities je nezakonito.
Prethodna dozvola mora biti dobijena za umnožavanje ili korišćenje bilo kog dela ovog rada. Zahtevi za dozvolu ili dodatne informacije treba uputiti na
JRC-IRMM-TRAINMIC@ec.europa.eu.

Europe Direct is a service to help you find answers to your questions about the European Union

Freephone number (*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Certain mobile telephone operators do not allow access to 00 800 numbers or these calls may be billed.

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet.

It can be accessed through the Europa server <http://europa.eu/>.

How to obtain EU publications

Our priced publications are available from EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu>), where you can place an order with the sales agent of your choice.

The Publications Office has a worldwide network of sales agents.

You can obtain their contact details by sending a fax to (352) 29 29-42758.

European Commission

EUR 26584 SR – Joint Research Centre – Institute for Reference Materials and Measurements

Title: TrainMiC® Presentations Translated in Serbian

Authors: Ewa Bulska (Warsaw university, Poland), Ricardo Bettencourt da Silva (Lisbon university, Portugal), Martina Hedrich (BAM, Berlin, Germany), Bertil Magnusson (SP Technical Research Institute of Sweden, Borås, Sweden), Nineta Majcen (EuCheMS, Brussels, Belgium), Snježana Marinčić (Institute of Public Health Dr. Andrija Štampar, Zagreb, Croatia), Ioannis Papadakis (International Quality Certification, Athens, Greece), Marina Patriarca (Istituto Superiore di Sanità, Rome, Italy), Emilia Vassileva (International Atomic Energy Agency, Monaco), Philip Taylor (EC-JRC-IRMM, Geel, Belgium).

Translated by: Jelena Bebić (Directorate of Measures and Precious Metals, Belgrade, Serbia) and Dragan Nikolić (Directorate of Measures and Precious Metals, Belgrade, Serbia)

Luxembourg: Publications Office of the European Union

2014 – 236 pp. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – Scientific and Technical Research series – ISSN 1018-5593 (print), 1831-9424 (online)

ISBN 978-92-79-38203-1 (PDF)

ISBN 978-92-79-38206-2 (print)

doi:10.2787/94110

JRC Mission

As the Commission's in-house science service, the Joint Research Centre's mission is to provide EU policies with independent, evidence-based scientific and technical support throughout the whole policy cycle.

Working in close cooperation with policy Directorates-General, the JRC addresses key societal challenges while stimulating innovation through developing new methods, tools and standards, and sharing its know-how with the Member States, the scientific community and international partners.

*Serving society
Stimulating innovation
Supporting legislation*

doi:10.2787/94110

ISBN 978-92-79-38203-1

